



**Raquel Amaro das
Neves**

Estudo da degradação de revestimentos inorgânicos por detergentes comerciais



**Raquel Amaro das
Neves**

Estudo da degradação de revestimentos inorgânicos por detergentes comerciais

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica da Professora Doutora Ana Margarida de Barros Timmons, Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro, do Doutor João Tedim, Investigador Auxiliar do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro, e orientação empresarial da Doutora Margarida Amaral, responsável pelo Departamento de Investigação e Desenvolvimento da Prirev.

O júri

Presidente

Prof.º Doutor Carlos Manuel Silva
Professor Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Arguente

Doutor António Alexandre Cunha Bastos
Pós-Doutorando do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica

Orientadora

Doutora Margarida Amaral
Responsável pelo Departamento de Investigação e Desenvolvimento da Prirev

Agradecimentos

Aos meus orientadores, Professora Ana Margarida Barros, Doutor João Tedim e Doutora Margarida Amaral, por toda a orientação, esforço e disponibilidade que demonstraram ao longo do meu percurso. A satisfação e gratidão por ter trabalhado com todos é imensa. Em particular à minha orientadora Professora Ana Margarida Barros, pelo apoio, dedicação e criteriosa orientação que me proporcionou e guiou durante todo o trabalho.

À Prirev e a todos os colaboradores com os quais tive o privilégio de interagir e sem dúvida com os quais adquiri bastante conhecimento. Um agradecimento especial pela forma como me acolheram e acompanharam sempre que me desloquei até à Empresa.

À Professora Doutora Maria João Pires da Rosa, por toda a disponibilidade e ajuda imprescindível que prestou na área da Gestão da Qualidade.

Ao Bruno Godinho, Diogo Almeida, à Marina Matos e Sandra Magina que ao longo de todo este trabalho disponibilizaram do seu tempo para me ajudarem e aconselharem sempre que precisei.

À Ana Caetano por todo o seu esforço e carinho que demonstrou, por todo o conhecimento que transmitiu, por todo o tempo e ajuda que me dedicou desde o primeiro dia.

Ao Nuno Gama que se mostrou sempre incansável. Um agradecimento especial por todo o seu esforço, dedicação e auxílio durante todo este trabalho.

Às minhas colegas Ana Patrícia Martins e Maria João Soares, pela amizade que cresceu durante esta etapa, pela companhia, pelo apoio e pela motivação. Sem vocês este percurso não seria igual.

À Celina Oliveira e Ana Patrícia Ferreira, pelo enorme companharismo e amizade durante todo o curso, pelo carinho e por todos os momentos em que estiveram presentes.

Ao meu irmão, pela paciência e por todo o apoio, pelos conselhos e pela motivação que foram sem dúvida muito importantes em todo o meu percurso.

À minha mãe e à minha avó, pelo apoio e amor incondicional, pela dedicação e por todas aquelas palavras certas nos momentos mais complicados que me incentivaram e mantiveram focada nesta minha caminhada. Não existem sequer palavras para vos agradecer.

E por último o mais importante, ao meu avô, pela fonte de inspiração que sempre foi. Estarei eternamente grata por tudo, pelos seus conselhos sábios, por nunca me deixar desistir.

Palavras-chave

PVD, TiCN, TiC, desgaste de filmes de revestimento, detergentes comerciais

Resumo

A aplicação de revestimentos nos mais diversos substratos para efeitos quer decorativos quer funcionais tem sido uma área em evolução constante. Estes revestimentos permitem melhorar as características do material em que são depositados, sendo importante que apresentem uma elevada resistência aos ataques químicos a que possam estar sujeitos.

A presente dissertação de Mestrado foi realizada em parceria com a Prirev e teve como principal objetivo o estudo da degradação dos revestimentos depositados em peças de cutelaria de mesa. Quando estas são submetidas a diversas lavagens em máquinas de lavar loiça com determinados detergentes comerciais, as diferenças são visíveis. Contudo, esta degradação acontece preferencialmente em peças cujo revestimento é de carbonitreto de titânio (TiCN), enquanto que as peças cujo o filme é de carboneto de titânio (TiC), apresentam-se bastante resistentes.

Numa primeira etapa avaliou-se as diferenças entre os filmes produzidos por deposição física de vapor (PVD) utilizando a técnica de arco catódico e por sputtering, assim como as diferenças entre as características de um filme de TiCN e um filme de TiC. Esta etapa incluiu ainda o levantamento dos principais componentes das formulações de dois detergentes comerciais que têm efeitos distintos sobre o desgaste dos filmes em questão. A informação recolhida permitiu a construção de um Diagrama de Causa-Efeito que tem como objetivo sistematizar as possíveis causas do problema.

Seguidamente foram realizados os trabalhos experimentais que consistiram em simulações representativas de uma lavagem em máquina de lavar loiça, utilizando pequenas chapas revestidas com TiCN e por TiC. Nestas simulações laboratoriais foram controladas quer a temperatura, quer a agitação, e cada um dos ensaios teve uma duração média de 96 horas. A composição das soluções utilizadas para cada lavagem foi variada entre cada ensaio de modo a avaliar o efeito dos principais componentes do detergente. A condutividade elétrica e o pH das soluções foram medidos ao longo do tempo e as placas inspecionadas visualmente. No final de cada ensaio procedeu-se à caracterização quer as soluções de lavagem recolhidas, quer as amostras utilizadas, tendo sido selecionados os casos mais relevantes.

As soluções de lavagem foram analisadas por um método espectrofotométrico adaptado da literatura para a determinação do teor em titânio. Através deste método apenas na solução de lavagem em que se utilizou peróxido de hidrogénio, a 25°C, foi possível detetar a presença de titânio (0,143 mmol/L).

Relativamente às amostras revestidas, a sua caracterização baseou-se na utilização de técnicas como a microscopia eletrónica de varrimento (SEM) acoplada com espectroscopia dispersiva de raios-X (EDS), na difração de raios-X (XRD), e na técnica da medição das coordenadas CIELAB. Esta caracterização demonstrou que o impacto das lavagens nos filmes de TiCN é muito mais acentuado do que nos de TiC e que tal se deve ao facto do filme de TiCN ser mais poroso, permitindo assim a penetração de oxigénio e posterior degradação do revestimento. Esta situação é agravada pela presença em conjunto do agente de branqueamento (H_2O_2) e do agente adjuvante ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$), onde se verifica, através de EDS, uma diminuição de cerca de 99% do teor em titânio na superfície da amostra. Neste ensaio detetou-se também a formação de um precipitado na solução, que foi analisado por XRD tendo-se concluído que a sua composição continha titânio sob a forma de $\text{TiNaH}(\text{PO}_4)_2$.

Keywords

PVD, TiCN, TiC, wear of coating films, commercial detergents

Abstract

The application of coatings on various substrates for either decorative or functional purposes has been an area under constant evolution. These coatings enhance the characteristics of the material characteristics on which they are deposited hence it is important that these coatings have a high resistance to chemical attack to which they may be submitted.

This Master's Thesis was carried out in partnership with Prirev and aimed to study the degradation of the coatings deposited on table cutlery pieces. When these pieces are subjected to various washes in dishwashers using certain commercial detergents, differences are visible. However, this degradation occurs preferentially in pieces whose coating consists of titanium carbonitride (TiCN), whilst the pieces coated with titanium carbide film (TiC) are quite resistant.

As a first stage of this study the differences between the films prepared by physical vapor deposition (PVD) using the cathodic arc technique method and sputtering were assessed as well as the differences between the characteristics of TiCN and TiC films. Additionally, the main components of the formulations of two commercial detergents which have distinct effects on the coatings wear were compared. The information collected allowed the construction of a cause-effect diagram which aims to systematize the possible causes for the problem.

Next, the experimental work was carried out which consisted in simulations representative of a dishwasher washing using small plates coated with TiCN and with TiC. In these laboratory simulations, both temperature and agitation were controlled, and each test had an average duration of 96 hours. The composition of the solutions used for each wash varied for each test in order to evaluate the effect of the major components of the detergent. Electrical conductivity and pH measurements of the solutions were made over time as well as visual inspections of the plates. At the end of each test the washing solutions and the coated samples were collected and the most relevant cases were subsequently characterized.

A spectrophotometric method adapted from the literature for determining the titanium content was used to analyze the washing solutions. However, only in the solution collected from the test involving the hydrogen peroxide solution at 25°C, was detected titanium (0.143 mmol/L).

The coated plates were characterized by scanning electron microscopy (SEM) coupled with energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), X-ray diffraction (XRD), and the measurement of the CIELAB coordinates. The results obtained showed that the impact on the TiCN film is much more extensive than on the TiC film. Due to the higher porosity of the TiCN film, oxygen penetration is facilitated resulting in significant degradation of the coating. This is aggravated when a combination of the bleaching agent (H_2O_2) and an adjuvant agent ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$) is used. EDS results showed a decrease of 99% in the titanium content on the surface of the sample. Furthermore, the formation of a precipitate in the washing solution was detected. XRD analysis of this material revealed the presence of titanium in the form of $\text{TiNaH}(\text{PO}_4)_2$.

Índice

Lista de Figuras	III
Lista de Tabelas	VI
Nomenclatura	VII
Abreviaturas	VIII
Nomenclatura das amostras	IX
Introdução	1
1.1 Empresa Prirev	1
1.2 Processos de deposição.....	2
1.3 Identificação do problema.....	3
1.4 Metodologia abordada.....	4
1.5 Estrutura da dissertação de Mestrado.....	6
Revisão bibliográfica.....	7
2.1 Deposição física de vapor (PVD).....	7
2.1.1 Características de TiCN e TiC.....	8
2.1.2 Processo de deposição por arco catódico	9
2.1.3 Processo de deposição por sputtering	11
2.2 Detergentes comerciais.....	12
2.3 Avaliação da degradação de revestimentos cerâmicos.....	13
2.4 Ferramentas básicas da qualidade	14
2.4.1 Diagrama de Causa-Efeito	14
Metodologia de trabalho.....	17
3.1 Simulação experimental de lavagens	17
3.1.1 Análise comparativa de detergentes comerciais.....	19
3.1.2 Soluções de lavagem	20
3.1.3 Procedimento utilizado	21
3.2 Métodos de Análise de Soluções.....	23
3.2.1 Método espectrofotométrico.....	23
3.2.2 Estabilidade termodinâmica do Ti: Diagrama de Pourbaix.....	24
3.3 Métodos de Caracterização de Superfície	24
3.3.1 Microscopia eletrônica de varrimento e Difração de raio-X.....	24
3.3.2 Coordenadas CIELAB.....	25

Resultados e discussão	27
4.1 Análise das peças de cutelaria	27
4.2 Análise das possíveis causas do problema	29
4.3 Caracterização das amostras: observações visuais	31
4.4 Caracterização das soluções de lavagem	36
4.4.1 Análise dos precipitados formados	39
4.5 Caracterização da superfície das amostras	41
4.5.1 Coordenadas CIELAB	41
4.5.2 Microscopia eletrónica de varrimento (SEM)	44
4.5.3 Difração de raios-X (XRD)	50
4.6 Proposta de mecanismos de degradação	52
Conclusões e Trabalho futuro	55
5.1 Conclusões	55
5.2 Trabalho futuro	57
Referências	59
Anexos	61
Anexo I - Preparação das soluções de lavagem	61
Anexo II - Preparação do método de análise de soluções	65
Anexo III - Resultados do estudo realizado às peças de cutelaria	68
Anexo IV - Monitorização da condutividade elétrica das soluções de lavagem....	74
Anexo V - Diagramas de Pourbaix	85
Anexo VI - Coordenadas CIELAB: resultados	87
Anexo VII – Resultados SEM/EDS	91
Anexo VIII - Método espectrofotométrico de análise – resultados	106

Lista de Figuras

Figura 1. 1 - Equipamentos utilizados pela Prirev para a deposição de revestimentos por PVD.	3
Figura 1. 2 - PVD Black® (tom preto) (a) e peça de modelo Malmö revestida a PVD Copper® (tom cobre) (b) para cutelaria de mesa (disponíveis no portefólio da Prirev).	3
Figura 1. 3 - Amostras de peças de cutelaria: filme TiC sem lavagem (a), filme TiCN sujeito a 250 lavagens (b) e (c), filme de TiCN sem lavagem da Prirev (e) e, amostras revestidas por empresas concorrentes sujeitas a lavagens tom cobre (d) e (g) e dourado (f).	4
Figura 1. 4 - Amostras de peças para a análise: peças revestidas pela Prirev de TiC com lavagem (h) e sem lavagem (j) e peças sem revestimento (apenas substrato) (i).	4
Figura 1. 5 - Representação esquemática da metodologia abordada para o presente trabalho.	5
Figura 2. 1 - Sistema de deposição de revestimento utilizando a técnica de evaporação por arco catódico, em vácuo (adaptada da bibliografia). ¹²	11
Figura 2. 2 - Representação esquemática do sistema de deposição de revestimento utilizando a técnica de (sputtering) (adaptada da bibliografia). ¹⁹	12
Figura 2. 3 – Exemplo simplificado de construção do Diagrama de Causa-Efeito. ²⁵ ...	15
Figura 3. 1 - Amostras de aço inoxidável 316 revestidas com filme TiCN (a) e TiC (b).17	
Figura 3. 2 - Agitador orbital utilizado para as diversas simulações de lavagem, para um controlo preciso de agitação e temperatura.	18
Figura 3. 3 - Monitorização da condutividade no decorrer dos ensaios; (a) amostras de TiCN e TiC mergulhadas em solução de lavagem; (b) medição da condutividade de uma solução de lavagem.	19
Figura 3. 4 - Esquematização da seleção dos compostos utilizados na preparação das soluções de lavagem.	20
Figura 4. 1 - EDS realizado à superfície das peças de cutelaria com filme TiCN: (a) quantificação dos elementos (% at.) da colher sem lavagem e (b) quantificação dos elementos da peça após lavagem.	28
Figura 4. 2 - EDS realizado à superfície das peças de cutelaria com filme TiC: (a) quantificação dos elementos (em % at.) da colher sem lavagem e (b) da quantificação dos elementos da peça após lavagem.	28
Figura 4. 3 – Difratogramas das amostras antes de serem submetidas a qualquer lavagem: (a) TiCN (GXRd a laranja); (b) filme de TiC (GXRd a verde) e (c) análise do substrato.	29
Figura 4. 4 - Diagrama de causa efeito relativo ao problema de desgaste de filme de TiCN.	30
Figura 4. 5 - Alterações registadas nas amostras com filme TiCN, no decorrer dos ensaios com solução aquosa de H ₂ O ₂ (amostra C(H1)) (a) e solução aquosa de H ₂ O ₂ +Na ₅ P ₃ O ₁₀ (amostra C(HT1)) (b), a 25°C	31

Figura 4. 6 - Representação gráfica da condutividade elétrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$) em função do tempo de lavagem (h), relativa à solução utilizada na simulação da amostra C(H1), a 25°C.	32
Figura 4. 7 - Amostras revestidas com filme TiCN (a) e filme TiC (b) após concluídas as 96h de ensaio com detergente Finish®, a 60°C.	32
Figura 4. 8 - Oxidação presente na amostra de TiCN (C4), submetida a lavagem em água destilada a 60°C, durante 96 horas (parte traseira da peça).	33
Figura 4. 9 - Evolução registada no aspecto das duas amostras com filme TiCN (C(H2) E C(H3)), submersas em solução aquosa de peróxido de hidrogénio, a 60°C, no período de simulação de 96h.	34
Figura 4. 10 - Evolução registada, no decorrer das 96h de simulação, das duas amostras com filme TiCN (C(HT2) e C(HT3)), em solução aquosa de tripolifosfato de sódio e peróxido de hidrogénio, a 60°C.	35
Figura 4. 11 - Monitorização visual da simulação de lavagem das amostras com filme de TiCN (C(PT1) e C(PT2)), sujeitas a lavagem com solução aquosa de tripolifosfato de sódio e percarbonato de sódio, a 60°C.	35
Figura 4. 12 - Evolução temporal do desgaste do filme de TiC das amostras P(H2) e P(H3) submetidas a 96h de lavagem a 60°C em solução aquosa de peróxido de hidrogénio.	36
Figura 4. 13 - Representação gráfica da absorvância das soluções de n-butóxido de titânio em função do comprimento de onda (nm).	37
Figura 4. 14 - Diagrama de Pourbaix das soluções preparadas. Soluções de H_2O_2 : “fresca” a 25°C (•) e as soluções dos ensaios (•); Soluções de $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$: “fresca” a 25°C (•) e as soluções dos ensaios (•); Soluções de $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ “frescas” a 25°C (•) e as soluções dos ensaios (•).	38
Figura 4. 15 - Fotografia da formação de precipitado (a) no decorrer do ensaio de lavagem de uma amostra de TiCN em solução aquosa de H_2O_2 e $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, e (b) precipitado depositado em lamela de vidro.	39
Figura 4. 16 – Difractogramas normalizados dos precipitados resultantes das simulações usando solução aquosa de $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$: pico característico de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (1); NaPO_3 (2) e $\text{TiNaH}(\text{PO}_4)_2$ (3); Expansão do intervalo de $2\theta(^{\circ})$ em que se observa o pico de $\text{TiNaH}(\text{PO}_4)_2$.	40
Figura 4. 17 – Difractogramas normalizados dos precipitados resultantes das simulações usando solução aquosa de $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$: pico característico de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (1) e de $\text{TiNaH}(\text{PO}_4)_2$ (2).	40
Figura 4. 18- Superfície de amostras revestidas recorrendo à técnica de arco catódico (TiCN (a)) e sputtering (TiC (b)), sem qualquer tratamento.	44
Figura 4. 19 - Imagens da superfície das peças revestidas com TiCN: C4 (a), C(F3) (b), C(HT1) (c), C(H3) (d), C(HT3) (e), C(PT1) (f).	45
Figura 4. 20 - Imagens da superfície das peças revestidas com TiC: P4 (a), P(F3) (b), P(HT1) (c), P(H3) (d), P(HT3) (e), P(PT2) (f).	47
Figura 4. 21 - Análise ao corte transversal das peças com filme TiCN: estudo da espessura do filme de revestimento e distribuição de titânio no mesmo. C(HT1) (a); C(H3) (b); C(HT3) (c); C(PT1) (d).	49

Figura 4. 22 - Difratoograma das peças revestidas com filme TiCN: pico característico de $\text{FeCr}_{0,29}\text{Ni}_{0,6}\text{C}_{0,06}$ (1), TiFe_2 estrutura cristalina hexagonal (2), e TiFe_2 estrutura cristalina cúbica (3).....	50
Figura 4. 23 – Difratoograma das peças revestidas com filme TiCN: pico característico de $\text{FeCr}_{0,29}\text{Ni}_{0,6}\text{C}_{0,06}$ (1), TiN (2) e TiC (3).....	51
Figura 4. 24 - Difratoograma das peças revestidas com filme TiC: pico característico de $\text{FeCr}_{0,29}\text{Ni}_{0,6}\text{C}_{0,06}$ (1), pico de óxido de ferro, Fe_3O_4 , (2) e dióxido de titânio (3).	51

Lista de Tabelas

Tabela 2. 1 - Composição geral de um detergente comercial.....	13
Tabela 3. 1 - Informação de composição do detergente comercial Finish Powerball Quantum Max [®] . ²⁷	20
Tabela 3. 2 - Informação de composição do detergente comercial Sun All in 1 tablets [®] . ²⁸	20
Tabela 3. 3 - Planeamento dos ensaios experimentais de simulação de lavagem, válido quer para o filme de TiCN quer para o TiC.....	22
Tabela 4. 1 – Resultados da determinação de ΔL *, Δa *, Δb * e ΔE , conversão no modelo RGB e representação da cor real, relativamente às amostras revestidas com filme TiCN..	42
Tabela 4. 2 - Resultados da determinação de ΔL *, Δa *, Δb * e ΔE , conversão no modelo RGB e representação da cor real, relativamente às amostras revestidas com filme TiC.....	43
Tabela 4. 3 - Quantificação dos elementos (% at.) presentes na superfície das placas com filme TiCN.....	46
Tabela 4. 4 - Análise da superfície das amostras com filme TiC: quantificação dos elementos (% at.).....	48
Tabela 4. 5 - Registo das espessuras (μm) dos filmes de cada uma das amostras analisadas em SEM.....	48

Nomenclatura

Símbolo	Definição	Unidades
c	Concentração molar	(M)
CH₄	Fórmula química do metano	
C₂H₄Na₄O₇P₂	Fórmula química do sal sódico do ácido 1-hidroietanodifosfónico	
C₁₆H₃₆O₄Ti	Fórmula química do n-butóxido de titânio	
E	Potencial elétrico	(V)
FeCr_{0,29}Ni_{0,6}C_{0,06}	Fórmula química do aço inoxidável-304	
Fe₃O₄	Fórmula química do óxido de ferro	
HNO₃	Fórmula química do ácido nítrico	
H₂O₂	Fórmula química do peróxido de hidrogénio	
L*, a*, b*	Parâmetros do modelo matemático de determinação da cor relativos à amostra em estudo	
L_p*, a_p*, b_p*	Parâmetros do modelo matemático de determinação da cor relativos ao padrão da Prirev	
m	Massa	(g)
m_i	Massa do composto <i>i</i>	(g)
m_p	Massa da pastilha de detergente comercial	(g)
M_w	Massa molecular	(g/mol)
n	Quantidade de substância	(mol)
NaPO₃	Fórmula química do metafosfato de sódio	
Na₂CO₃	Fórmula química do carbonato de sódio	
Na₂CO₃·1/2 H₂O₂	Fórmula química do percarbonato de sódio	
Na₂Si₂O₅	Fórmula química do silicato de sódio	
Na₄P₂O₇·10H₂O	Fórmula química do tetrafosfato de sódio decahidratado	
Na₅P₃O₁₀	Fórmula química do tripolifosfato de sódio	
T	Temperatura	(°C)

TiC	Fórmula química do carboneto de titânio	
TiCN	Fórmula química do carbonitreto de titânio	
TiFe₂	Fórmula química da liga metálica ferro-titânio	
TiN	Fórmula química do nitreto de titânio	
TiNaH(PO₄)₂	Fórmula química do hidrogeno fosfato de titânio-sódio	
TiO₂	Fórmula química do dióxido de titânio	
V	Volume	(mL)
Δa*	Diferença entre tom mais vermelho (+Δa*) ou mais verde (-Δa*)	
Δb*	Diferença entre tom mais amarelo (+Δb*) ou mais azul (-Δb*)	
ΔE	Diferença de cor entre uma amostra e o padrão	
ΔL*	Diferença entre tom mais claro (+ΔL*) ou mais escuro (-ΔL*)	
λ	Comprimento de onda	(nm)
ρ	Densidade	(g/mL)
%(m/m)	Percentagem mássica	

Abreviaturas

EDS	Espectroscopia dispersiva de raios-X
PVD	Deposição física de vapor
SCE	Configuração para medição dos parâmetros L*a*b* como cor aparente
SCI	Configuração para medição dos parâmetros L*a*b* como cor real
SEM	Microscopia eletrônica de varrimento
WS₂	Dissulfureto de tungstênio modificado
XRD	Difração de raios-X

Nomenclatura das amostras

C1, C2, C3	Amostras de aço inoxidável revestidas com filme TiCN sujeitas a lavagem com água a 25°C
C4, C5	Amostras de aço inoxidável revestidas com filme TiCN sujeitas a lavagem com água a 60°C
C(F1)	Amostra de aço inoxidável revestida com filme TiCN sujeita a lavagem com detergente <i>Finish Powerball Quantum Max®</i> a 25°C
C(F2), C(F3)	Amostras de aço inoxidável revestidas com filme TiCN sujeitas a lavagem com detergente <i>Finish Powerball Quantum Max®</i> a 60°C
C(H1)	Amostra de aço inoxidável revestida com filme TiCN sujeita a lavagem com solução aquosa de peróxido de hidrogénio a 25°C
C(H2), C(H3)	Amostras de aço inoxidável revestidas com filme TiCN sujeitas a lavagem com solução aquosa de peróxido de hidrogénio a 60°C
C(HT1)	Amostra de aço inoxidável revestida com filme TiCN sujeita a lavagem com solução aquosa de peróxido de hidrogénio e tripolifosfato de sódio a 25°C
C(HT2), C(HT3)	Amostras de aço inoxidável revestidas com filme TiCN sujeitas a lavagem com solução aquosa de peróxido de hidrogénio e tripolifosfato de sódio a 60°C
C(PT1), C(PT2)	Amostras de aço inoxidável revestidas com filme TiCN sujeitas a lavagem com solução aquosa de tripolifosfato de sódio e percarbonato de sódio a 60°C
C(T1)	Amostra de aço inoxidável revestida com filme TiCN sujeita a lavagem com solução aquosa de tripolifosfato de sódio a 25°C
C(T2), C(T3)	Amostras de aço inoxidável revestidas com filme TiCN sujeitas a lavagem com solução aquosa de tripolifosfato de sódio a 60°C
P1, P2, P3	Amostras de aço inoxidável revestidas com filme TiC sujeitas a lavagem com água a 25°C
P4, P5	Amostras de aço inoxidável revestidas com filme TiC sujeitas a lavagem com água a 60°C
P(F1)	Amostra de aço inoxidável revestida com filme TiC sujeita a lavagem com detergente <i>Finish Powerball Quantum Max®</i> a 25°C
P(F2), P(F3)	Amostras de aço inoxidável revestidas com filme TiC sujeitas a lavagem com detergente <i>Finish Powerball Quantum Max®</i> a 60°C
P(H1)	Amostra de aço inoxidável revestida com filme TiC sujeita a lavagem com solução aquosa de peróxido de hidrogénio a 25°C

P(H2), P(H3)	Amostras de aço inoxidável revestidas com filme TiC sujeitas a lavagem com solução aquosa de peróxido de hidrogénio a 60°C
P(HT1)	Amostra de aço inoxidável revestida com filme TiC sujeita a lavagem com solução aquosa de peróxido de hidrogénio e tripolifosfato de sódio a 25°C
P(HT2), P(HT3)	Amostras de aço inoxidável revestidas com filme TiC sujeitas a lavagem com solução aquosa de peróxido de hidrogénio e tripolifosfato de sódio a 60°C
P(PT1), P(PT2)	Amostras de aço inoxidável revestidas com filme TiC sujeitas a lavagem com solução aquosa de tripolifosfato de sódio e percarbonato de sódio a 60°C
P(T1)	Amostra de aço inoxidável revestida com filme TiC sujeita a lavagem com solução aquosa de tripolifosfato de sódio a 25°C
P(T2), P(T3)	Amostras de aço inoxidável revestidas com filme TiC sujeitas a lavagem com solução aquosa de tripolifosfato de sódio a 60°C

Capítulo 1

Introdução

Neste capítulo será apresentada a empresa, os processos utilizados para a deposição de revestimentos, assim como um enquadramento ao problema em causa e à metodologia abordada nesta dissertação de mestrado.

1.1 Empresa Prirev

A Prirev foi fundada em 2001 e localizada em Vagos e dedica-se à deposição de revestimentos por PVD (deposição física de vapor) para os setores decorativo e funcional, e à produção e utilização de um lubrificante de alta tecnologia, desenvolvido inicialmente pela NASA, o WS2 (dissulfureto de tungsténio modificado), apostando sempre num processo amigo do ambiente.

Com a missão de tornar os clientes e parceiros mais competitivos, a Prirev manteve ao longo dos seus quinze anos de existência sempre os mesmos objetivos, “proporcionar maior resistência, dureza e proteção aos produtos” dos seus clientes através da sua técnica de deposição de revestimentos, possuindo, nos dias de hoje, o *know-how* e a capacidade de fornecer um produto “chave-na-mão”.

Os seus revestimentos são aplicados nos mais diversos substratos, como por exemplo o aço inoxidável, a cerâmica, o alumínio, o latão e as ligas zamak^a, entre outros, apresentando um vasto leque de vantagens. Estas incluem a sua compatibilidade com a indústria alimentar ou mesmo a médico-cirúrgica, a sua elevada resistência à oxidação e ao desgaste, sendo, também, possível reproduzir o revestimento em diversas cores.

Focando mais concretamente na deposição de filmes por PVD com funções decorativas, a Prirev representa a maior empresa fornecedora no setor de cutelaria a nível nacional. Neste mesmo setor, a empresa aposta na deposição de titânio combinado com gases reativos, pois estes permitem, não só alongar o tempo de vida da peça, como também diminuir o desgaste e aumentar a sua resistência, mesmo que a sua utilização seja excessiva.

Tendo consciência do impacto que o revestimento PVD possui num amplo conjunto de áreas, permitindo acrescentar valor aos substratos onde é aplicado, a empresa tem apostado

^a Zamak – Designação das ligas metálicas constituídas por zinco, alumínio, magnésio e cobre.

fortemente no desenvolvimento de competências nos mercados internacionais, mais concretamente no continente Europeu. Atualmente, a Prirev possui clientes em Portugal e exporta para Espanha, França, Suíça e Suécia, tendo em vista alargar esta exportação para Itália, Alemanha, Bélgica e até Inglaterra.

Sendo a qualidade dos produtos uma questão com elevada relevância para as produtoras dos mesmos e também para os seus clientes, esta empresa possui diversas certificações no que diz respeito ao revestimento que produz. Pela Norma da Qualidade ISO 9001:2008 está certificada para a Aplicação de Revestimentos Técnicos, Decorativos e Modificações de Superfície, este revestimento é ainda certificado, segundo a Norma Portuguesa 2094 e 2095 (1986), pelo CATIM (Centro de Apoio Tecnológico da Indústria Metalomecânica) pela sua compatibilidade com a indústria alimentar. De acordo com a norma EN ISO 9227:2006, o PVD apresenta elevada resistência ao nevoeiro salino, e por fim, pela sua elevada resistência relativamente a agentes químicos em toda a gama de pH, possui certificação segundo a EN 13310:2003.¹

1.2 Processos de deposição

A deposição física de vapor, PVD, é um processo pelo qual se pode optar para obter a camada de filme no substrato, existindo diversas técnicas dentro do mesmo. No caso específico em estudo, a Prirev atualmente recorre à técnica de deposição por arco catódico para todos os tons de revestimento que possui, à exceção do tom preto, que é obtido através do método de pulverização catódica, conhecido também pelo termo inglês *sputtering*.¹ Na Figura 1. 1 encontram-se representados os equipamentos utilizados pela Prirev para a deposição dos revestimentos.

Em qualquer uma das técnicas utilizadas, o substrato tem o mesmo tratamento num estágio prévio ao da deposição: as peças de cutelaria são submetidas a um processo cuidadoso de consecutivas lavagens que alternam entre um detergente desengordurante alcalino e água, e num último passo são mergulhadas em água destilada e finalmente, são colocadas em local apropriado para secagem. Este procedimento permite que seja retirada qualquer impureza que possa prejudicar a aderência do revestimento à própria peça. Posteriormente, e já com as peças que se pretende revestir dentro da câmara de deposição, é iniciado o processo de vácuo, que pretende retirar as moléculas de gás e água existentes na câmara, que possam interferir com o processo. Seguidamente é introduzido o gás inerte, sendo neste caso utilizado o argon. Todo este procedimento é ainda considerado como preparação do substrato, que será seguida de todo o procedimento de deposição propriamente dito.

A descrição destas técnicas de deposição por PVD será introduzida e descrita em pormenor no Capítulo 2.



Figura 1. 1 - Equipamentos utilizados pela Prirev para a deposição de revestimentos por PVD.

1.3 Identificação do problema

A presente dissertação foi realizada em colaboração com a Prirev, e teve como objetivo o estudo de um problema inteiramente relacionado com o revestimento PVD decorativo de peças de cutelaria de mesa. Mais concretamente o problema consiste na degradação do filme de carbonitreto de titânio (TiCN) depositado nas peças após diversas lavagens em máquinas de lavar loiça.

Para o setor da cutelaria, um setor de elevada importância a nível nacional para a Prirev, o revestimento tem uma composição baseada em titânio, podendo este ser depositado pelos dois métodos acima referidos. O tom preto das peças, Figura 1. 2 (a), é obtido por *sputtering*, enquanto que a restante variedade de cores disponíveis é produzida a partir da técnica de arco catódico. Para o estudo realizado, e tendo em conta que testar toda a gama de cores produzidas não seria viável, foi selecionado o tom com maior relevância para o mercado, o cobre, Figura 1. 2 (b).

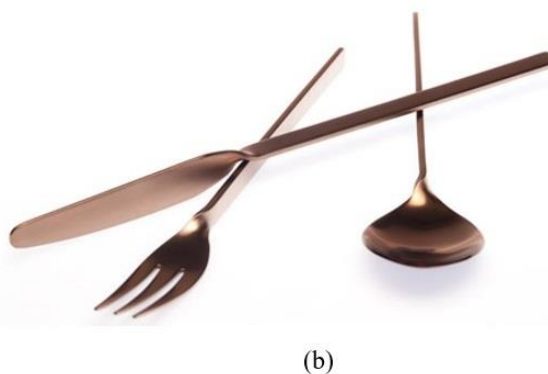


Figura 1. 2 - PVD Black® (tom preto) (a) e peça de modelo Malmö revestida a PVD Copper® (tom cobre) (b) para cutelaria de mesa (disponíveis no portefólio da Prirev).

Além da utilização de técnicas distintas na produção destes dois tons nas peças de cutelaria, a sua composição também é diferente, sendo o tom preto composto por carboneto de titânio (TiC) e o cobre composto por TiCN. Este último apresenta uma menor resistência ao desgaste das lavagens quando comparado ao revestimento de TiC, surgindo o interesse de comparar ambos os filmes após submetidos a ensaios experimentais sob as mesmas condições. No início deste estudo, foram mencionadas pela Prirev duas situações relativamente a este desgaste: verifica-se este efeito em lavagens cuja temperatura é de 60°C e, constatam-se claras diferenças dependendo do detergente comercial que é utilizado.

Para complementar esta informação, foram fornecidas amostras para uma primeira análise, Figura 1. 3 e Figura 1. 4, cujo intuito era o de comprovar o problema que se verifica.



Figura 1. 3 - Amostras de peças de cutelaria: filme TiC sem lavagem (a), filme TiCN sujeito a 250 lavagens (b) e (c), filme de TiCN sem lavagem da Prirev (e) e, amostras revestidas por empresas concorrentes sujeitas a lavagens tom cobre (d) e (g) e dourado (f).



Figura 1. 4 - Amostras de peças para a análise: peças revestidas pela Prirev de TiC com lavagem (h) e sem lavagem (j) e peças sem revestimento (apenas substrato) (i).

1.4 Metodologia abordada

Após ter sido introduzido o problema base para este estudo, foram consideradas quais as melhores abordagens para o desenvolvimento dos trabalhos. A primeira destas abordagens remete para a utilização de ferramentas básicas da qualidade, por forma a esquematizar quais as possíveis causas para a situação que se verifica com os revestimentos da Prirev,

bem como estruturar a realização dos trabalhos práticos futuros. Para tal, foi proposta a construção de um diagrama de causa-efeito que permite resumir de forma sistemática os pontos fulcrais envolvidos neste processo.

Tendo sido fornecidas as diversas amostras apresentadas foi efetuado um estudo das características dos revestimentos recorrendo à microscopia SEM/EDS. Com isto, foi possível avaliar o que realmente sucede, na medida em que são identificados os elementos que constituem a amostra, bem como são quantificados, e ainda, se verifica se existe ou não uma redução no que diz respeito à espessura do revestimento.

Seguidamente, e tendo em conta que a presente dissertação de Mestrado se foca no efeito dos detergentes comerciais sobre as peças aquando da lavagem, foi realizado um estudo à composição dos detergentes, permitindo avaliar quais os compostos que numa primeira análise, contribuem para o desgaste do revestimento. As típicas lavagens em máquina foram simuladas utilizando esses mesmos compostos isoladamente sob a forma de soluções aquosas. Nalguns casos, foram também misturas de alguns desses compostos. Estas simulações foram acompanhadas com métodos de análise em solução, como a condutividade elétrica. Após concluídos cada um dos testes laboratoriais, as soluções foram submetidas a técnicas espectrofotométricas modificadas, com o intuito de verificar, ou não, a presença de titânio nas mesmas. Relativamente às placas revestidas e que foram submetidas aos ensaios de simulação de lavagem, foram selecionadas as mais relevantes para caracterização de superfície recorrendo ao SEM/EDS e à difração de raios-X (XRD).

Apresenta-se de seguida na Figura 1. 5, uma representação da metodologia adotada.

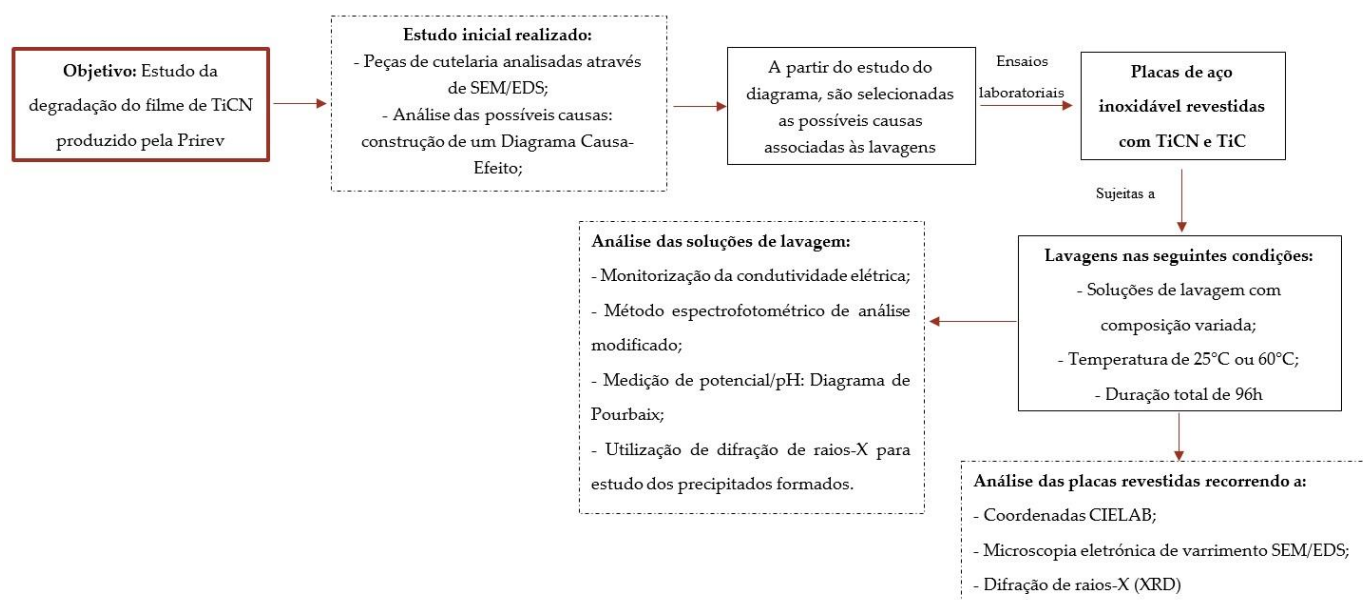


Figura 1. 5 - Representação esquemática da metodologia abordada para o presente trabalho.

1.5 Estrutura da dissertação de Mestrado

A presente dissertação de Mestrado encontra-se organizada em 5 capítulos, sendo que, se segue uma breve descrição dos mesmos.

A Introdução, correspondente ao Capítulo 1, visa, não só dar a conhecer a empresa com a qual foi desenvolvido este trabalho, bem como os processos utilizados pela mesma na conceção dos seus produtos. Neste capítulo é apresentado igualmente, o problema que se verifica nas peças de cutelaria da Prirev, seguindo-se a descrição da metodologia que se pretende abordar.

No Capítulo 2, a Revisão Bibliográfica, é feita uma exposição da análise realizada a diversos trabalhos publicados no âmbito das áreas científicas relevantes para o desenvolvimento desta dissertação, tais como a caracterização dos filmes de TiCN e TiC, dos processos de deposição por arco catódico e por *sputtering*, o estudo dos detergentes comerciais em geral e ainda, as ferramentas básicas de qualidade.

No Capítulo 3, são apresentados todos os métodos e metodologias abordados, que permitem a recolha de dados essenciais para a perceção das possíveis causas do problema em estudo, isto é, a degradação do filme de TiCN depositado nas peças de cutelaria. Seguidamente é exposto o plano de trabalhos estruturado, bem como os métodos utilizados para avaliar os resultados provenientes dos testes laboratoriais.

No que diz respeito ao Capítulo 4, são apresentados e discutidos os resultados obtidos no decorrer de todo o trabalho realizado, os quais são correlacionados no sub-capítulo final, o que permitiu propor um mecanismo de degradação para o filme de TiCN.

Finalmente, no Capítulo 5 são expostas todas as conclusões do estudo em causa e são sugeridos possíveis trabalhos futuros que poderão ser desenvolvidos no âmbito deste tema.

Capítulo 2

Revisão bibliográfica

Neste capítulo procede-se a uma análise de estudos e trabalhos publicados em áreas científicas relevantes para esta dissertação.

2.1 Deposição física de vapor (PVD)

A deposição de revestimentos cerâmicos ou metálicos é possível através das diversas técnicas, que englobam a deposição química de vapor (CVD), a deposição física de vapor (PVD) ou a deposição química de vapor assistida por plasma (PECVD).² Ao longo dos anos, têm-se verificado desenvolvimentos nesta área, uma vez que estes revestimentos, podem ter efeitos decorativos ou ser depositados com o intuito de melhorar as características dos materiais, por exemplo, resistência ao desgaste, mesmo em substratos sensíveis à temperatura³ ou biocompatibilidade, sendo exemplo disso as aplicações ortopédicas⁴.

A deposição de revestimentos duros, tais como os que contêm na sua composição titânio, utilizando o método de PVD remonta aos anos de 1980, altura em que se iniciou a sua aplicação a nível industrial. Dentro deste método existem quatro técnicas que se distinguem pela sua elevada utilização: o feixe de eletrões de baixa tensão, a deposição por arco catódico, pulverização catódica (ou *sputtering*) e por fim, o feixe de eletrões de elevada tensão. Estas técnicas têm, em comum, a capacidade de produzirem revestimentos à base de nitratos e carbonitratos de titânio, os mais utilizados a nível industrial. Têm igualmente em comum o facto de serem técnicas reativas, isto é, existe vaporização da espécie metálica e introdução de um gás na câmara que irá, precisamente, reagir com as mencionadas espécies metálicas, formando o composto do revestimento. As diferenças provêm exatamente da forma como é feita a vaporização das espécies metálicas, sendo que esta pode ser por evaporação ou por pulverização, ou mesmo pela distinção que existe na criação e composição do plasma (número e tipos de iões, eletrões e átomos de gás que compõem o plasma).⁵

2.1.1 Características de TiCN e TiC

O carbonitreto de titânio (TiCN) e o carboneto de titânio (TiC) são os compostos utilizados para revestir as peças de cutelaria e assim, conferir-lhes o tom cobre e o tom preto, respetivamente.

Foi utilizando a técnica de feixe de eletrões de baixa tensão que o revestimento utilizando TiCN foi inicialmente comercializado. Contudo atualmente é possível produzi-lo recorrendo a qualquer um dos métodos de PVD.⁵ A sua aplicação é justificada pela capacidade que este filme tem de melhorar certas características do substrato em que é depositado, como por exemplo a dureza, a resistência tanto à fricção como à corrosão, bem como a resistência ao desgaste, fazendo do TiCN, segundo Guu *et al.*, um revestimento com excelentes propriedades tribológicas.⁶ É ainda, apontada como vantagem deste tipo de filme, a sua elevada biocompatibilidade.³ Contudo, existem algumas desvantagens associadas aos filmes de TiCN, uma vez que terá sido constatado que o seu filme apresenta alterações a nível de comportamento tribológico, consoante o substrato em que está a ser depositado, o método utilizado para a sua deposição e a espessura do filme final, bem como o tipo de desgaste ao qual é submetido.⁶

Discutindo mais concretamente o processo de formação do revestimento de TiCN, este ocorre quando o titânio é vaporizado, e são introduzidos dois gases na câmara de vácuo, o metano (CH_4) e azoto (N_2), os quais reagem com catiões de titânio, formando, portanto, o TiCN.⁵ Citando novamente Guu *et al.*, a composição deste filme é fortemente dependente da razão entre os caudais dos gases reativos que são utilizados, bem como da pressão que é utilizada durante todo o processo.⁶ Este revestimento terá sido descrito como uma solução sólida de TiN e TiC, ambos de fase fcc (cúbica de face centrada), sendo incorporadas as vantagens e características destes dois compostos no filme³, em que, o TiC é responsável pela ligação ao substrato, sendo seguido de múltiplas camadas de TiCN, e a camada final pode ser composta quer por TiN ou TiCN consoante o aspeto final que se pretende.⁵

Lackner *et al.* sugere a utilização da técnica de deposição por laser pulsado (PLD) para este tipo de filme, pois em detrimento das restantes técnicas apresentadas, o PLD apresenta a vantagem de ser um método que não requer temperaturas elevadas, mas principalmente por produzir uma superfície de revestimento lisa, isto é, sem rugosidades.³

À semelhança do TiCN, o filme de TiC tem sido extensivamente utilizado nas mais diversas aplicações devido às suas propriedades, nomeadamente a sua elevada dureza e resistência ao desgaste e à corrosão, elevada condutividade térmica e elétrica, apresenta estabilidade térmica e química, e possui um elevado ponto de ebulição.^{7,8}

Djafer *et al.* realizou um estudo que compara a deposição e as características do filme de TiC utilizando alvos de titânio puro ou de carboneto de titânio. Quando utilizado o primeiro alvo mencionado, existe a necessidade de introduzir um gás reativo de modo a formar TiC, tendo sido usado, neste caso concreto, o metano. Deste estudo verificou-se que,

em termos de morfologia, os dois filmes são semelhantes. Contudo, relativamente às propriedades mecânicas, as suas respostas são antagónicas quando se aumenta a pressão ou a diferença de potencial do substrato. Perante um aumento de pressão do processo, o revestimento utilizando o alvo de TiC apresenta uma diminuição de dureza, enquanto que, aumentando a diferença de potencial, a dureza aumenta. Acontece exatamente o oposto quando é utilizado um alvo de titânio puro.⁹

No que diz respeito à razão entre Ti e C na composição do filme, se esta razão for estequiométrica, portanto 1:1, o revestimento possuirá uma maior suavidade, isto é, sem partículas. Quando esta razão toma um valor muito menor ou muito superior a um, a rugosidade na superfície torna-se evidente.¹⁰

2.1.2 Processo de deposição por arco catódico

A técnica de arco catódico para deposição de revestimentos baseia-se na utilização de um arco elétrico que é responsável por evaporar o material que está contido na superfície dos alvos. Isto leva a que, tanto o referido material evaporado como o gás reativo estejam no estado ionizado.⁵ Investigação realizada sobre este processo revela que é possível obter uma elevada percentagem de ionização do material que é vaporizado. Ora, quanto maior for esta referida percentagem de ionização, mais favoráveis serão as condições de formação de um filme de revestimento denso e com boa aderência ao substrato.⁵ A preferência pela utilização deste processo é, diversas vezes influenciada exatamente por este factor. Quando comparado com a deposição por *sputtering*, a percentagem de ionização de titânio recorrendo ao arco catódico é muito superior, estando na ordem de 80 a 90%⁵, enquanto que, por *sputtering* a percentagem é significativamente reduzida.¹¹

As descargas elétricas do arco catódico são normalmente produzidas por cátodos frios. Estes cátodos têm esta denominação pois, são constituídos de materiais não refractários e, são utilizados preferencialmente pois a sua geometria e configuração permite que sejam posicionados verticalmente dentro da câmara de deposição, o que facilita a deposição em peças de geometria complexa.¹² De forma a ser mais claro, Compton definiu o arco catódico como “uma descarga elétrica entre dois elétrodos, num gás ou vapor, com uma queda de tensão no cátodo na ordem mínima de excitação ou ionização potencial mínima do gás ou vapor”.¹³ Este arco elétrico é criado quando existe o contato entre o iniciador, que no caso mais específico da Priev é utilizado o tungsténio para este efeito, e a superfície do cátodo (Figura 2. 1 (1)) dando, portanto, início à emissão de iões. Os iões que são extraídos do cátodo são, normalmente, de pequenas zonas denominadas de pontos (*spots*). Estes pontos exibem luminescência, são zonas brilhantes características dos cátodos, cujo tamanho pode ser estimado através da medição da zona luminosa, em tempo real, utilizando uma câmara de vídeo com capacidade de gravar a alta velocidade. Estudos realizados, indicam que estas

pequenas zonas possuem tamanhos na ordem dos micrómetros. É ainda de salientar que, o tempo de vida de cada um destes pontos, isto é, o tempo em que exibem a referida luminescência é um parâmetro de importância para a estrutura do filme que constitui o revestimento. Todo este procedimento requer a utilização de bombas de vácuo para que ocorra a pressão muito baixa, chegando a um limite de 10^{-4} Pa (Figura 2. 1 (2)).¹²

Durante a evaporação reativa, são criadas atmosferas gasosas (Figura 2. 1 (3)), em que podem ser utilizados gases como o azoto, compostos à base de hidrocarbonetos, oxigénio ou até uma mistura deles.¹¹ O facto de poderem ser controlados os parâmetros dos gases, assim como a sua composição, permite obter diferentes resultados em termos de características dos revestimentos.

As partículas ionizadas, retiradas do cátodo, fluem em direção ao substrato, que por sua vez está carregado negativamente (ânodo) (Figura 2. 1 (4)) e, conjuntamente com os gases reativos que se encontram na câmara, após condensados na superfície do referido substrato, formam o filme de revestimento.¹⁴

Contudo, apesar de ser um processo desenvolvido e utilizado industrialmente há diversos anos, os revestimentos aplicados através desta técnica para fins decorativos apenas emergiram alguns anos depois.¹⁴ Isto deve-se à desvantagem associada à ejeção de partículas metálicas, de tamanho superior comparativamente à espessura final do filme, provenientes dos alvos. Para outro tipo de aplicações, estas partículas não apresentam qualquer problema. Porém, quando as características da superfície do revestimento são importantes, como no caso das aplicações decorativas, as partículas não são desejáveis, originando um filme não tão denso e uniforme como o que é produzido por *sputtering*.⁵ O desenvolvimento de alternativas, como por exemplo, a utilização do denominado arco filtrado (utilização de campos magnéticos), de forma a reduzir a formação desse tipo de partículas tem-se mostrado eficiente. Porém, a utilização deste tipo de técnica reduz a razão de deposição⁵ ou encontra barreiras como a capacidade de formar um revestimento cuja espessura seja uniforme ao longo de toda a peça.¹² Além desta desvantagem, com a técnica de deposição por arco catódico a repetibilidade do processo produtivo não é garantida, e a manutenção exigida é elevada.¹⁵

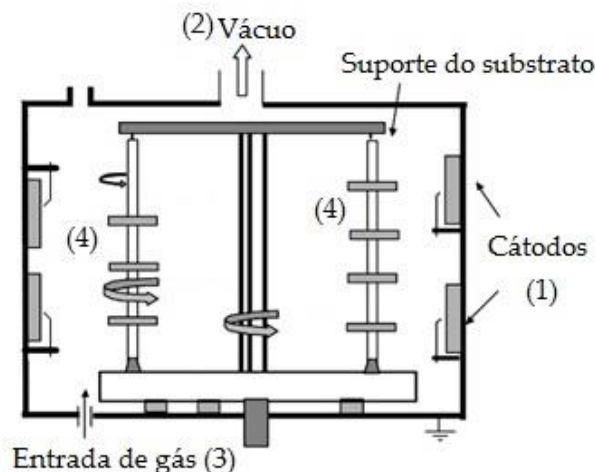


Figura 2. 1 - Sistema de deposição de revestimento utilizando a técnica de evaporação por arco catódico, em vácuo (adaptada da bibliografia).¹²

2.1.3 Processo de deposição por sputtering

O processo de deposição por pulverização catódica (*sputtering*) é uma técnica de PVD que possui diversas vantagens, nomeadamente, a possibilidade de controlar as propriedades do revestimento como por exemplo a sua densidade, a sua microestrutura e as suas propriedades mecânicas.¹⁶

Relativamente ao funcionamento deste processo, o alvo que contém a matéria prima que, após sintetizada formará o filme, encontra-se ligado ao polo negativo de uma fonte de corrente contínua (Figura 2. 2 (1)), e o substrato encontra-se posicionado em frente deste (Figura 2. 2 (2)).¹⁴ Após a preparação e colocação do substrato na câmara, é iniciada a redução de pressão dentro da mesma (Figura 2. 2 (3)), sendo esta seguida da introdução do gás, ou mistura de gases inertes⁹ (Figura 2. 2 (4)), responsáveis pela criação de um meio que inicia e mantém a descarga de iões positivos. São estes iões que irão remover os átomos do alvo, quando colidem com a superfície do mesmo, isto é, ocorre a vaporização do material do alvo (Figura 2. 2 (5)). Estas partículas são transportadas através do plasma, criado pelo gás, até à superfície do substrato, onde condensam e formam um filme uniforme (Figura 2. 2 (6)).¹⁴

A produção de revestimentos através deste processo foi algo que demorou um certo tempo até se tornar viável em termos comerciais. Isto deveu-se essencialmente ao reduzido grau de bombardeamento de iões na zona do substrato, pois o plasma responsável pela condução destes iões até a essa zona apenas se confinava à proximidade do alvo. Este problema apenas foi solucionado com a introdução do conceito de cátodo desequilibrado, isto é, a utilização de ímanes uns mais fortes e outros menos fortes.⁵ A importância de ter um elevado grau de bombardeamento iónico advém de ser possível, com este parâmetro, melhorar certas características do filme, como a sua estrutura e as suas propriedades, sendo que esta influência ocorre durante o processo de deposição.¹⁷

O método de deposição por pulverização catódica é bastante versátil, permitindo que sejam utilizados diversos materiais como constituição do revestimento. Mais concretamente no que diz respeito à deposição de TiC, esta técnica apresenta a grande vantagem de produzir um filme bastante denso, compacto e uniforme.⁹ Porém, esta técnica apresenta também algumas desvantagens. Para além da percentagem de ionização e razão de deposição serem relativamente baixas, existem também outras desvantagens como por exemplo os danos causados no substrato pelo bombardeamento dos iões, ou mesmo o aumento de temperatura bastante acentuado resultante da energia que incide no alvo.¹⁸

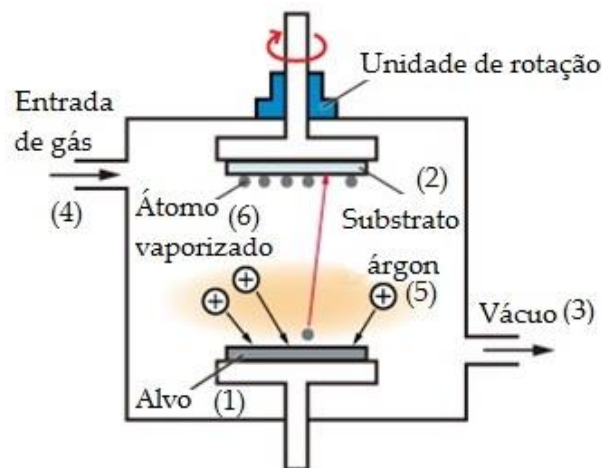


Figura 2. 2 - Representação esquemática do sistema de deposição de revestimento utilizando a técnica de (*sputtering*) (adaptada da bibliografia).¹⁹

2.2 Detergentes comerciais

Como é do conhecimento comum, as diversas marcas que produzem detergentes para lavagem, formulam a sua própria composição, fazendo, portanto, com que todos eles sejam divergentes. Cada composto utilizado desempenha uma função no detergente, conferindo-lhe as características pretendidas. A principal função é desempenhada pelo agente tensio-activo, que pelas suas características consegue interagir com a água através da sua parte polar, enquanto que a sua parte apolar lhe permite uma interação com as gorduras (sujeidade). As restantes funções são desempenhadas por aditivos que melhoram a ação do detergente. São exemplo, as funções de adjuvante, para a redução do efeito de dureza da água, de agente oxidante ou de branqueamento, ou até as enzimas utilizadas.²⁰ A Tabela 2. 1 resume alguns dos compostos que fazem parte de uma composição geral para um detergente de loiça, a função que exercem e a gama de percentagem mássica em que normalmente são utilizados.

Tabela 2. 1 - Composição geral de um detergente comercial.

Composto	Função	%(<i>m/m</i>)
Percarbonato de sódio, $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$	agente oxidante – eliminação das nódoas por oxidação (branqueamento)	5 – < 30
Carbonato de sódio, Na_2CO_3	agente adjuvante – eliminação da dureza da água; este composto é utilizado também para melhorar a eficiência da lavagem aumentando o pH da solução.	10 – 30
Subtilo peptidase A	enzima – degradação das proteínas presentes nas nódoas	< 1

Apesar de cada composto que é utilizado ter uma função específica no detergente, podem existir interações entre cada um deles. Mais concretamente neste trabalho, são analisados os efeitos sinérgicos entre os agentes oxidantes e os adjuvantes. Os agentes oxidantes, dependendo do seu potencial oxidante, podem ter um efeito mais, ou menos, agressivo nas lavagens. Estes agentes podem, então, levar à degradação dos filmes de revestimento das peças de cutelaria, através da oxidação dos mesmos, e consequente libertação de iões como os de titânio. Havendo na formulação do detergente agentes adjuvantes, e tendo estes agentes a função de atuar nos iões presentes em solução, podem reagir com os iões de titânio libertados, contribuindo assim para o ataque químico aos filmes de TiCN.

A produção de detergentes engloba uma série de operações de processos de síntese e de embalamento. Quer na fabricação de detergentes em pó, cápsulas ou líquidos, o primeiro passo deste processo inicia-se com a seleção das matérias primas que se pretende utilizar na sua composição, dependendo do objetivo final do próprio detergente, da compatibilidade com outros ingredientes, custo do produto e, não menos importante, garantir que não é prejudicial para a saúde humana e para o ambiente.²¹

2.3 Avaliação da degradação de revestimentos cerâmicos

Com o objetivo de estudar a degradação dos revestimentos cerâmicos de TiCN, é necessário avaliar quais as técnicas disponíveis para compreender o que acontece quer com as superfícies das amostras, quer com as soluções em que estão mergulhadas. As soluções de lavagem podem ser monitorizadas através da medição da condutividade elétrica, uma vez que esta é influenciada pelas espécies iónicas que nela estão presentes.²² Existem igualmente técnicas associadas a processos eletroquímicos, como a medição do potencial elétrico da

solução, que conjugado com a medição do pH da mesma, possibilita a previsão da estabilidade através do diagrama de Pourbaix. Assim, são identificadas as diferentes fases de equilíbrio em que os iões de um metal se podem encontrar em solução.²³

Após submeter as amostras revestidas aos testes laboratoriais com as diversas soluções, é necessário analisar os efeitos provocados aos filmes. Para tal são utilizadas, por exemplo, técnicas como a microscopia eletrónica de varrimento (SEM) acoplada com a espectroscopia dispersiva de raios-X (EDS), a difração de raios-X (XRD), a espectroscopia de Raman, a microscopia de força atómica (AFM). Recorrendo a estas técnicas é possível determinar a morfologia da superfície do revestimento, a quantificação dos elementos presentes no mesmo e, ainda o estudo da estrutura do filme.

2.4 Ferramentas básicas da qualidade

Apesar de não possuir uma definição concreta, o conceito de qualidade detém uma enorme importância no nosso quotidiano, quer seja a qualidade de um produto ou de um serviço prestado. Na sua obra, Pereira & Requeijo destacam as evidências de registos históricos referentes ao cuidado do Homem em seleccionar os melhores materiais por forma a realizar um bom trabalho, que remontam às civilizações primitivas.²⁴

No que diz respeito mais concretamente às ferramentas básicas da qualidade, estas possuem uma enorme relevância no que diz respeito à identificação e caracterização de um problema, pois são ferramentas com um elevado impacto visual e de fácil interpretação. Estas têm provado que a sua utilização leva a uma resolução estruturada de problemas, possibilitando a identificação, definição, descrição e caracterização desse mesmo problema, bem como a análise do mesmo através de uma listagem de potenciais causas.²⁴

Foram definidas 7 ferramentas básicas da qualidade, sendo estas: o Fluxograma, Folhas de Registo e Verificação, Histograma, Diagrama de Pareto, Diagrama de Causa-Efeito, Gráfico de Dispersão e as Cartas de Controlo.²⁴ Dentro destas ferramentas, existe particular interesse no Diagrama de Causa-Efeito, pois este é útil na identificação e sistematização de potenciais causas de um problema.

2.4.1 Diagrama de Causa-Efeito

O Diagrama de Causa-Efeito, Figura 2. 3, vulgarmente conhecido como Diagrama de Espinha de peixe, é uma ferramenta cujo objetivo é relacionar quais as possíveis causas que estarão na origem do efeito, isto é, do problema. Este método é, normalmente, utilizado após ter sido identificado o problema, e a sua construção baseia-se essencialmente em dois

passos: a definição clara e exata do problema e a identificação das causas do mesmo.²⁴ Este último passo requer que sejam reconhecidas quais as categorias em que se enquadram as causas do problema em estudo. Estas são, praticamente sempre, inseridas em questões de mão-de-obra, materiais, métodos, meio ambiente, máquinas e medições. Porém, não exige que sejam exatamente essas as categorias em estudo. Posteriormente, são subdivididas essas mesmas categorias em causas, que podem ser causas que influenciam diretamente a categoria em que se inserem (causas de nível 1), ou causas que são responsáveis por afetar as de nível 1 (causas de nível 2).²⁴

Seguidamente à construção do diagrama, e com base na sua análise, é possível determinar quais dessas causas são as mais prováveis, por forma a serem implementadas ações que permitam a sua correção, e num ultimo estágio, avaliar o resultado relativamente à eficácia das ações tomadas. Note-se que, apesar de ser uma ferramenta de enorme utilidade, o Diagrama de Causa-Efeito não permite uma quantificação no que diz respeito à ocorrência das situações analisadas na sua construção.²⁴

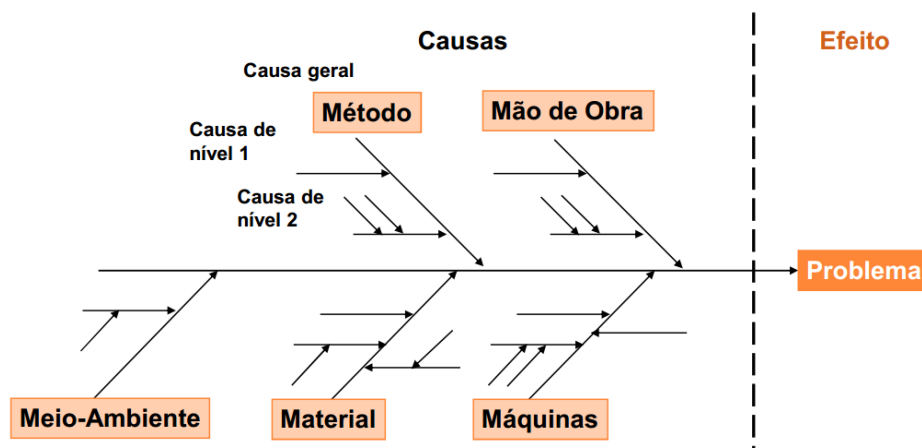


Figura 2. 3 – Exemplo simplificado de construção do Diagrama de Causa-Efeito.²⁵

Capítulo 3

Metodologia de trabalho

São apresentados, neste capítulo, as metodologias, materiais e métodos utilizados por forma a ser estudado o problema e as causas do mesmo.

Neste capítulo é apresentado todo o planeamento de atividades experimentais desenvolvido para a presente dissertação de Mestrado, incluindo, portanto, todas as metodologias e técnicas utilizadas, e ainda como foram estruturados os ensaios levados a cabo.

Todo o trabalho aqui desenvolvido, foi acompanhado por uma cuidadosa análise bibliográfica, que permitiu perceber qual, ou quais, os melhores caminhos a percorrer de forma a ser estudado o problema de desgaste do filme de TiCN.

3.1 Simulação experimental de lavagens

Numa perspetiva de estudar o comportamento dos filmes de TiCN e TiC quando sujeitos a lavagens, foram revestidas pela Prirev pequenas placas de aço inoxidável 316, com essas mesmas composições. Na Figura 3. 1 são apresentadas fotografias das amostras preparadas.

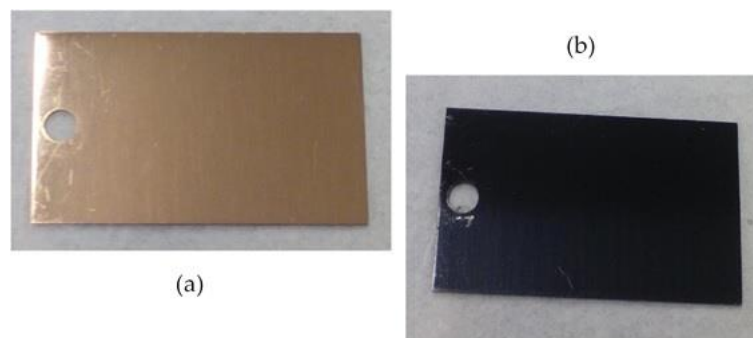


Figura 3. 1 - Amostras de aço inoxidável 316 revestidas com filme TiCN (a) e TiC (b).

A utilização de um agitador orbital, Figura 3. 2, permitiu obter uma réplica o mais fiável possível, de uma lavagem numa típica máquina de lavar loiça. Isto porque, este equipamento possibilita o controlo de temperatura e agitação. Esta última foi arbitrada pelo simples facto de que as máquinas de lavar não possuem agitação, mas sim sistemas de aspersão

constituídos por braços mecânicos que giram e dispersam água e detergente para uma lavagem eficaz.

No que diz respeito à temperatura, numa primeira instância foi programado o agitador orbital para que este operasse a 25°C. Isto com o intuito de estudar o seu funcionamento, bem como todas as questões de segurança necessárias, questões estas que se prendem essencialmente com a utilização de certos compostos nos ensaios, nomeadamente o peróxido de hidrogénio. Após efetuados estes ensaios teste, prossegui-se para um aumento de temperatura, para aquela onde são de facto revelados efeitos nos filmes da Prirev, 60°C.

Foi igualmente testada qual a velocidade de agitação que permitia a existência de alguma movimentação das soluções sem colocar em risco a estabilidade dos balões de Erlenmeyer, tendo sido selecionado o valor de 75 rpm.



Figura 3. 2 - Agitador orbital utilizado para as diversas simulações de lavagem, para um controlo preciso de agitação e temperatura.

No que diz respeito à duração de cada um dos ensaios realizados, esta foi estipulada tendo por base o conhecimento de que as amostras cedidas inicialmente pela Prirev tinham sido submetidas a aproximadamente 50 ciclos de lavagem de cerca de 2 horas. Convertendo esta informação obtém-se um período de sensivelmente 96 horas, ocorrendo uma troca de solução de lavagem a meio, portanto, ao fim de 48 horas.

No decorrer das simulações de lavagem, houve um acompanhamento em termos de condutividade elétrica das soluções (Figura 3. 3). Isto porque, a condutividade elétrica de uma solução é influenciada pelas espécies iónicas que nela estão presentes, dependendo, mais concretamente, da concentração dessas mesmas espécies. Havendo iões dissolvidos em solução, quando é aplicada uma diferença de potencial entre dois eléctrodos de metal inerte imersos nessa mesma solução, os iões de carga positiva irão deslocar-se para o eléctrodo negativo e os de carga negativa para o eléctrodo positivo. Este movimento dos iões

constitui o fluxo da corrente elétrica, sendo que, quando a diferença de potencial é constante, quanto mais concentrada for a solução, maior o teor de iões, maior a corrente gerada.²² Ora, sendo os filmes de revestimento compostos essencialmente por titânio, caso estes sofram desgaste, será de prever que o titânio, sob a forma de Ti^{4+} , se dissolva em solução. Caso se verifique de facto esta situação, quanto maior for a concentração de Ti^{4+} e dos contra-íões associados, maior a condutividade elétrica registada, sendo uma metodologia adequada por forma a monitorizar as soluções ao longo das diversas horas de simulação de lavagem. As medições foram efetuadas no condutivímetro RUSSEL MODEL RL205 usando elétrodos de platina.

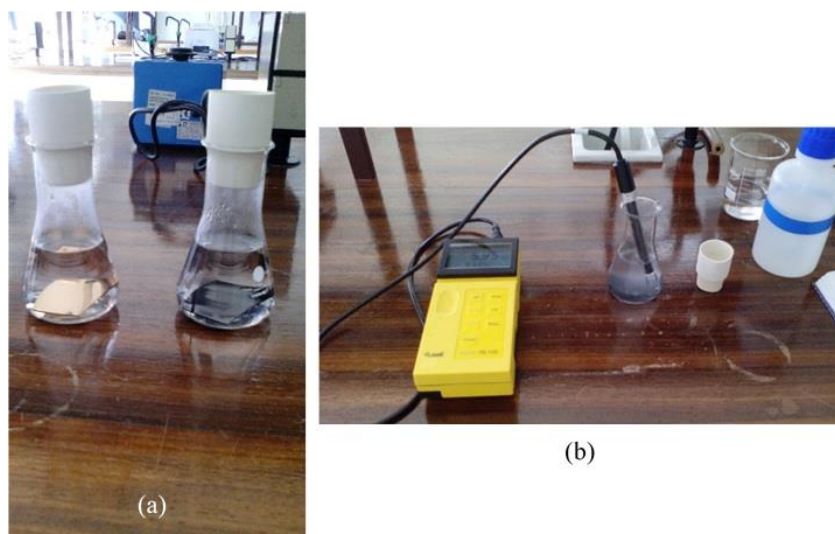


Figura 3.3 - Monitorização da condutividade no decorrer dos ensaios; (a) amostras de TiCN e TiC mergulhadas em solução de lavagem; (b) medição da condutividade de uma solução de lavagem.

3.1.1 Análise comparativa de detergentes comerciais

Para ser possível estruturar o planeamento de trabalhos, é necessária uma análise da composição dos detergentes comerciais. No caso particular em estudo, são comparados dois detergentes cujas marcas são vulgarmente conhecidas: *Finish Powerball Quantum Max*[®] e *Sun All in 1 tablets*[®]. Foram escolhidos estes detergentes, pelas diferenças observadas pela Prirev após a lavagem com cada um deles: ocorre degradação dos filmes de TiCN utilizando o *Finish*[®], enquanto que o *Sun*[®] aparentemente não é nocivo para os mesmos.

Numa primeira análise da composição dos detergentes, Tabela 3. 1 e Tabela 3. 2, verifica-se que a diferença mais significativa reside na concentração de agente de branqueamento, que é visivelmente superior no *Finish*[®]. Este agente apresenta-se, na composição dos detergentes, como percarbonato de sódio ($2Na_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$), e como é possível verificar pela sua fórmula química, está presente o peróxido de hidrogénio. Este composto é, diversas vezes utilizado na decapagem de metais.²⁶ Uma outra diferença que se destaca reside na presença de um adjuvante à base de fosfato, mais concretamente o tripolifosfato de sódio ($Na_5P_3O_{10}$), no detergente *Finish*[®], que não pertence à formulação do *Sun*[®].

Tabela 3. 1 - Informação de composição do detergente comercial *Finish Powerball Quantum Max*²⁷

Composto	%(m/m)
Tripolifosfato de sódio, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	30 – 60
Percarbonato de sódio, $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$	10 – < 30
Carbonato de sódio, Na_2CO_3	10 – < 30
Sal sódico do ácido 1-hidroxietanodifosfónico, $\text{C}_2\text{H}_4\text{Na}_4\text{O}_7\text{P}_2$	< 10
Subtilo peptidase A	< 1

Tabela 3. 2 - Informação de composição do detergente comercial *Sun All in 1 tablets*²⁸

Composto	%(m/m)
Carbonato de sódio, Na_2CO_3	15 – 30
Subtilo peptidase A	< 1
Percarbonato de sódio, $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$	5 – 15
Silicato de sódio, $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	1 – 5
Compostos não perigosos	restante

3.1.2 Soluções de lavagem

Tal como referido anteriormente, a questão base desta dissertação é exatamente o estudo do efeito de certos compostos presentes na formulação dos detergentes comerciais. A composição das soluções utilizadas nos ensaios de lavagem teve por base essa mesma formulação, mais concretamente a do detergente que se apresenta como mais agressivo para os revestimentos da Prirev, *Finish Powerball Quantum Max*[®].

Partindo desta composição, foi esquematizado o plano que se encontra na Figura 3. 4.

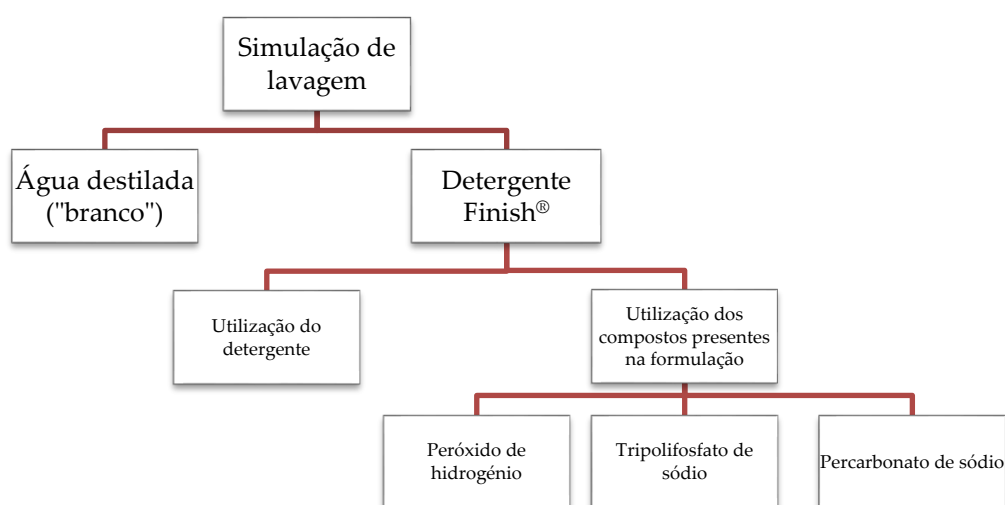


Figura 3. 4 - Esquematização da seleção dos compostos utilizados na preparação das soluções de lavagem.

Os reagentes utilizados para a preparação das soluções de lavagem foram, à exceção do detergente *Finish*[®], adquiridos através da *Sigma Aldrich*. As propriedades dos reagentes são as seguintes: peróxido de hidrogénio, H_2O_2 , concentração de 30% (m/m) e uma densidade (ρ) de 1,110 g/mL; tripolifosfato de sódio, $Na_5P_3O_{10}$, pureza de 85%(m/m), $M_w = 367,86$ g/mol; percarbonato de sódio, $2Na_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$, $M_w = 157,01$ g/mol, intervalo de H_2O_2 ativo de 20 a 30%.

Para além da utilização dos compostos mencionados isolados, foram ainda preparadas soluções contendo a combinação de peróxido de hidrogénio e tripolifosfato de sódio e ainda deste último com percarbonato de sódio, de modo a avaliar os efeitos sinérgicos entre os agentes oxidantes e o adjuvante.

A determinação da quantidade necessária a cada simulação teve por base a percentagem do composto que compõe a pastilha de *Finish*[®] utilizada numa lavagem na máquina. Todos os cálculos de concentrações utilizadas encontram-se no Anexo I.

No que diz respeito à pastilha de *Finish*[®] propriamente dita, sabe-se que a mesma é dividida em três partes facilmente distinguidas pela diferença das cores. Tendo noção que de facto não será utilizada toda a cápsula de detergente na simulação de lavagem, é necessário proceder a uma cuidadosa separação de cada uma destas fases do detergente. Segue-se a medição da massa de cada parte individualmente, para verificar qual a percentagem que compõe o detergente comercial.

Tal como mencionado anteriormente, é também utilizado o peróxido de hidrogénio neste trabalho experimental. Este composto está presente no detergente em questão, não na sua forma pura, mas sim sob a forma de percarbonato de sódio, $2Na_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$, constituindo assim o agente de branqueamento desta formulação. No que toca ao planeamento e determinação da quantidade de H_2O_2 que é utilizada, é considerado que esta é equivalente à percentagem de percarbonato de sódio que constitui o *Finish*[®], isto é, o intervalo de percentagem mássica de 10 – < 30%.

3.1.3 Procedimento utilizado

Todos os ensaios experimentais realizados, cujo planeamento está na Tabela 3. 3, foram submetidos ao mesmo procedimento que é constituído pelos passos enunciados a seguir, tendo a duração de 96 horas.

1. Medir da massa ou volume do(s) reagente(s) necessários;
2. Transferir esse(s) mesmo(s) reagente(s) para um balão de Erlenmeyer de 100 mL;
3. Adicionar de 100 mL de água destilada;
4. Agitar a solução até se obter a diluição completa;

5. Medir e registar a condutividade elétrica inicial da solução. É de salientar que nos ensaios a 60°C, o primeiro valor de condutividade é registado à temperatura ambiente;
6. Introduzir a amostra revestida com filme TiCN ou TiC na solução;
7. Colocar o balão de Erlenmeyer no agitador orbital. Assegurar que este fica devidamente condicionado;
8. Iniciar a agitação e aquecimento nos parâmetros desejados (75 rpm e T=25°C ou T=60°C);
9. Medir e registar a condutividade elétrica da solução e observar o estado do filme de revestimento. Repetir este procedimento ao longo do ensaio;
10. Ao fim de 48 horas, retirar as amostras da solução. Deixar evaporar a solução da superfície da amostra, antes de repetir todo o procedimento novamente;
11. Após conclusão de cada uma das simulações ocorridas à temperatura mais elevada e após a solução atingir de novo a temperatura ambiente, é efetuada de novo a medição de condutividade elétrica.

Tabela 3. 3 - Planeamento dos ensaios experimentais de simulação de lavagem, válido quer para o filme de TiCN quer para o TiC.

	25°C	60°C	Preparação das soluções $V_{total} = 100 \text{ mL}$
Água destilada	1 amostra ^b	2 amostras	$V_{H_2O} = 100 \text{ mL}$
<i>Finish Powerball Quantum Max®</i>	1 amostra ^b	2 amostras	$m_{branco} = 0,278 \text{ g}$ $m_{azul} = 0,198 \text{ g}$ $m_{vermelho} = 0,082 \text{ g}$
Tripolifosfato de sódio	1 amostra ^b	2 amostras	$m_{Na_5P_3O_{10}} = 0,471 \text{ g}$
Peróxido de hidrogénio	1 amostra ^b	2 amostras	$V_{H_2O_2} = 0,600 \text{ mL}$
Tripolifosfato de sódio + Peróxido de hidrogénio	1 amostra ^b	2 amostras	$m_{Na_5P_3O_{10}} = 0,471 \text{ g}$ $V_{H_2O_2} = 0,600 \text{ mL}$
Tripolifosfato de sódio + Percarbonato de sódio	-	2 amostras	$m_{Na_5P_3O_{10}} = 0,471 \text{ g}$ $m_{2Na_2CO_3 \cdot 3H_2O_2} = 0,200 \text{ g}$

^b Devido à escassez de tempo, estes ensaios apenas decorreram num intervalo de tempo de 48 horas, por apenas terem utilidade, tal como mencionado, para o estudo da estabilidade e segurança do sistema.

3.2 Métodos de Análise de Soluções

3.2.1 Método espectrofotométrico

Havendo desgaste do filme, alguns dos seus compostos dissolvem-se na solução de lavagem. Existe, portanto, a necessidade de proceder a uma análise que permita verificar a presença de $Ti(IV)$, e que possibilite igualmente a sua quantificação. Para tal foi adotado o método apresentado por Xianfeng Du *et al.*²⁹, que remete para a determinação espectrofotométrica de titânio. Para que seja possível aplicar este método, foi colocado em prática o procedimento que se segue. Todos os cálculos encontram-se no Anexo II.

1. Solução padrão de ácido nítrico $C = 7,5 M$
Dissolução de 230,12 mL de HNO_3 68%(m/m) ($M_w = 63,01 g/mol$; $\rho = 1,51 g/mL$) em água, num volume total de 500,00 mL
2. Solução padrão de peróxido de hidrogénio $C = 1 M$
Dissolução de 10,22 mL de H_2O_2 30%(m/m) em água, para um volume total de 100 mL
3. Solução padrão de titânio $C = 20 mM$
 - 3.1. Dissolver 0,6903g de n-butoxido de titânio (IV) ($C_{16}H_{36}O_4Ti$) em 5,00 mL da solução padrão de HNO_3 7,5 M
 - 3.2. Diluir em água até perfazer um volume de 100,00 mL
4. Soluções de trabalho de titânio (IV)
 $C = 3,00; 2,00; 1,00; 0,80; 0,50; 0,20; 0,10; 0,08; 0,05; 0,02 mM$
 - 4.1. Primeiramente, dissolve-se a quantidade necessária de solução padrão de titânio 20 mM em 1,50 mL de solução HNO_3 7,5 M;
 - 4.2. Para que ocorra a nitrificação e digestão da solução de Ti, estas soluções são colocadas por 20 minutos a 60°C;
 - 4.3. Após diminuição da temperatura até à T ambiente, é adicionada a solução padrão de H_2O_2 1 M, cerca de 2,00 mL;
 - 4.4. Adicionar água até um volume total de 10,00 mL.

Após toda a preparação das soluções mencionadas acima, mede-se a sua absorvância. A absorvância foi medida utilizando o espectrofotómetro Scan-Spec miniature UV-Vis (ScanSci) e células de quartzo 10 mm. A presença de titânio é confirmada através da visualização de um pico no espectro da absorvância no intervalo entre 410 a 420 nm.

Para aplicação deste método ao trabalho experimental desta Dissertação, a utilização da solução padrão de titânio (ponto 3) é substituída pelas soluções de lavagem resultantes dos diversos ensaios, sendo usado um volume de 1,50 mL. O restante procedimento é mantido.

De salientar que esta abordagem visou exclusivamente estabelecer um procedimento de rotina que permitisse monitorizar (de modo semiquantitativo) a presença de $Ti(IV)$ nas soluções.

3.2.2 Estabilidade termodinâmica do Ti: Diagrama de Pourbaix

O diagrama de Pourbaix é uma ferramenta útil para prever o comportamento termodinâmico de certos elementos. Este é construído considerando a equação de Nernst e a energia livre de Gibbs, resultando num diagrama de equilíbrio de potencial em função de pH.³⁰ Particularizando para o caso do titânio, o diagrama demonstra as condições de estabilidade termodinâmica deste metal e dos seus derivados, que podem existir na presença de água e de soluções aquosas, isentas de substâncias com as quais o titânio pode formar complexos ou sais insolúveis.²³

Para este estudo, o diagrama de Pourbaix é utilizado para prever em que estado se encontra o titânio em solução, caso este tenha sido destacado da amostra.

As medições de pH de cada solução foram realizadas no equipamento METTLER TOLEDO SevenMulti™, que possui um sensor InLab® Expert Pro. No que diz respeito às medições de potencial elétrico das soluções foi utilizado o potencióstato GAMRY INTERFACE 1000, que possui um eletrodo de referência de calomelano saturado (SCE) e, como eletrodo de trabalho foi utilizado um eletrodo de platina.

3.3 Métodos de Caracterização de Superfície

3.3.1 Microscopia eletrónica de varrimento e Difração de raio-X

A abordagem tomada para a caracterização e quantificação da composição química do filme de revestimento após ser sujeito à solução de lavagem teve por base dois métodos: microscopia eletrónica de varrimento (SEM) e difração de raios-X (XRD).

A decisão de optar pela caracterização recorrendo ao SEM baseou-se essencialmente na versatilidade deste equipamento, capacidade de estudar estruturas quer superficiais quer subsuperficiais de amostras de diversas dimensões e materiais. As imagens têm alta profundidade de foco o que leva a obter diferentes relevos da superfície da amostra, dando por isso a noção de imagens tridimensionais. São igualmente imagens de elevado detalhe, ampliação e alta resolução. São resultado da irradiação da amostra com electrões, que por sua vez causa a emissão de electrões secundários e retrodifundidos. Quando estes são detetados, são reproduzidas as imagens. Aquando da irradiação da amostra, são igualmente emitidos raios-X, e a sua deteção permite a análise composicional química qualitativa ou quantitativa da amostra. Esta análise denomina-se por EDS, energia dispersiva de raios-X. Os

detetores de EDS produzem sinais de saída que são proporcionais aos raios-X emitidos pela amostra. Estes resultados são apresentados sob o formato de espectros, e seguidamente é possível quantificar os elementos presentes, sendo esta quantificação usualmente representada em percentagem atómica relativa.³¹ Os estudos foram realizados no microscópio de varrimento HITACHI SU-70 com uma voltagem de 15.0kV e uma ampliação de x3.00k. As amostras para análise do corte transversal que necessitaram de deposição de carbono foram submetidas ao equipamento EMITECH K950 Evaporator. Para o caso do estudo à superfície do filme de revestimento não foi necessária essa deposição de carbono.

A difração de raios-X consiste numa técnica em que ocorre a propagação de raios-X através da amostra, tendo esta que ser constituída por estruturas organizadas, isto é, cristais. A geração destes raios-X dá-se com o bombardeamento de uma fonte, denominada alvo, com electrões de elevada energia. Quando os raios incidem sobre um cristal, ocorre a penetração dos mesmo na rede cristalina, a partir disso, sucedem-se várias difrações e também interferências construtivas e destrutivas. Os raios-X irão interagir com os electrões da rede cristalina e serão difratados. Através da medição dos ângulos de difração destes raios é possível determinar, a partir da Lei de Bragg, a distância entre planos dos átomos no cristal. Com isto, é possível efetuar estudos de morfologia dos materiais, nos quais se determina a sua estrutura cristalina e a fração percentual da mesma.³² As análises foram efetuadas recorrendo ao equipamento PANalytical EMPYREAN, com radiação Cu K α 1,5406Å gerada a 45 kV e 40 mA.

3.3.2 Coordenadas CIELAB

A técnica das coordenadas espaciais de CIELAB constitui um dos modelos matemáticos existentes para a determinação da cor de uma amostra, consistindo na medição dos parâmetros $L^*a^*b^*$. Segundo Mokrzycki *et al.*, a cor define-se como uma quantidade psicofísica, actuando como uma impressão aquando da estimulação do sistema visual humano. O autor sublinha ainda a questão de que a capacidade de reconhecimento das cores por parte da visão humana é de facto um processo bastante complexo, dependendo de diversos factores externos e individuais das características de cada um de nós.³³ Este modelo permite que seja determinada a diferença de cor entre os valores padrão (isto é, os valores definidos pela Prirev, quer para o tom cobre quer para o tom preto) e os valores das amostras em análise. Esta diferença de cor, ΔE , um valor sempre positivo, é determinado através da aplicação da equação 3.1.^{33, 34}

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad 3.1$$

Onde ΔL^* remete para a diferença entre o mais claro ($+\Delta L^*$) e o mais escuro ($-\Delta L^*$), a distinção entre o tom mais vermelho ($+\Delta a^*$) e o tom mais verde ($-\Delta a^*$) e, por fim, Δb^* que indica se a cor é mais amarela ($+\Delta b^*$) ou se por contrário se aproxima mais do azul ($-\Delta b^*$).³⁵ Cada um dos parâmetros enunciados é obtido através da implementação das equações apresentadas de seguida.³⁴

$$\Delta L^* = L^* - L_p^* \quad 3.2$$

$$\Delta a^* = a^* - a_p^* \quad 3.3$$

$$\Delta b^* = b^* - b_p^* \quad 3.4$$

Sendo que L^* , a^* e b^* remetem para os valores medidos da amostra em estudo e L_p^* , a_p^* e b_p^* para os valores padrão da Prirev.

Como procedimento adotado para este método, optou-se por registar os valores de $L^*a^*b^*$ em duas zonas da amostra, com o auxílio do colorímetro Konica Minolta CM-2300d. Existem dois tipos de medição para estes parâmetros de cor: cor aparente (SCE), relevante para amostras cuja superfície não é regular, utilizada mais particularmente em objetos sedimentares; e a cor real (SCI), para quando se pretende incluir a componente especular, isto é, a simulação da reflexão especular da luz na amostra, tendo como efeito a aparência de que a fonte de luz aparece refletida na superfície da mesma.³⁴ Neste caso em particular, tendo em consideração a morfologia das amostras, são medidos os parâmetros na configuração de cor real. Sobre a aplicação deste técnica, interessa também referir que a medição dos parâmetros $L^*a^*b^*$ realizou-se em dois pontos distintos da superfície das placas. Nas amostras em que a diferença de cor não é visivelmente detetada, é feita uma média entre os valores resultantes de ambas as medições. Naquelas em que claramente as duas zonas de medição apresentam tons distintos, os valores resultantes de cada uma dessas zonas são avaliados individualmente.

Foram efetuadas as medições destes parâmetros a todas as amostras utilizadas durante todo o trabalho experimental. O intuito é o de determinar a diferença de cor de cada peça, ΔE , quando confrontadas com os valores padrão $L_p^*a_p^*b_p^*$ da Prirev. O valor de ΔE é, então, analisado para avaliar se está dentro dos parâmetros de qualidade da empresa. Mokrzycki *et al.*³³ apresenta um guia com diferentes intervalos de valor para ΔE para estudo dos resultados obtidos. Contudo, nesta situação em particular esta linha de orientação não é viável, isto porque, tal como evidenciado anteriormente estes filmes são obtidos por deposição física de vapor, onde é impossível obter, em cada um dos ciclos de deposição, uma diferença nula de cor em relação àquele que foi o padrão definido. Para tal estudo a Prirev utiliza uma combinação entre análise visual efetuada por técnicos experientes na área e um valor máximo de 5 para ΔE .

Capítulo 4

Resultados e discussão

No capítulo que se inicia, são apresentados os resultados que foram obtidos após a realização de todo o trabalho experimental, bem como são efetuadas análises comparativas enquadradas nos objetivos previamente estipulados.

4.1 Análise das peças de cutelaria

Antes de ser iniciado o trabalho experimental em concreto, foi realizado um estudo, através de SEM/EDS das peças de cutelaria apresentadas anteriormente (Capítulo 1, secção 1.3). O objetivo deste estudo era perceber o que acontece à superfície de revestimento das peças após as lavagens numa máquina de loiça normal. Cada uma das peças fornecidas foi então sujeita a 50 ciclos de 2h de lavagem, a 60°C, utilizando o detergente comercial *Finish*®. Em termos de identificação das peças estudadas, foram comparadas em termos de filme TiCN, a colher de sobremesa sujeita a lavagem (Figura 1. 3 (b)) e também, a colher de sobremesa sem lavagem (Figura 1. 3 (e)), e em termos de filme TiC, ambas as colheres apresentadas na Figura 1. 4 (com lavagem (h), sem lavagem (j)). Por uma questão de confrontar com as peças provenientes da concorrência, de tom cobre, foram estudadas as amostras presentes na Figura 1. 3 (d) e (g).

Os resultados foram evidentes. Nas peças de filme TiCN, quando estudadas as suas superfícies, (EDS na Figura 4. 1), verifica-se que a diminuição em termos de percentagem atômica de titânio presente representa cerca de 52,6%. Este desgaste é confirmado pelos resultados provenientes do EDS realizado ao corte transversal de cada uma das colheres, em que a percentagem (% at.) de titânio é cerca de 86% após as lavagens. A discrepância entre a resistência ao desgaste entre os filmes de TiCN e TiC confirmou-se quando se realizou o EDS à superfície das colheres deste último filme. A percentagem de titânio sem lavagem é de 23,34 % at., e após as diversas lavagens permanece em aproximadamente 21%, Figura 4. 2.

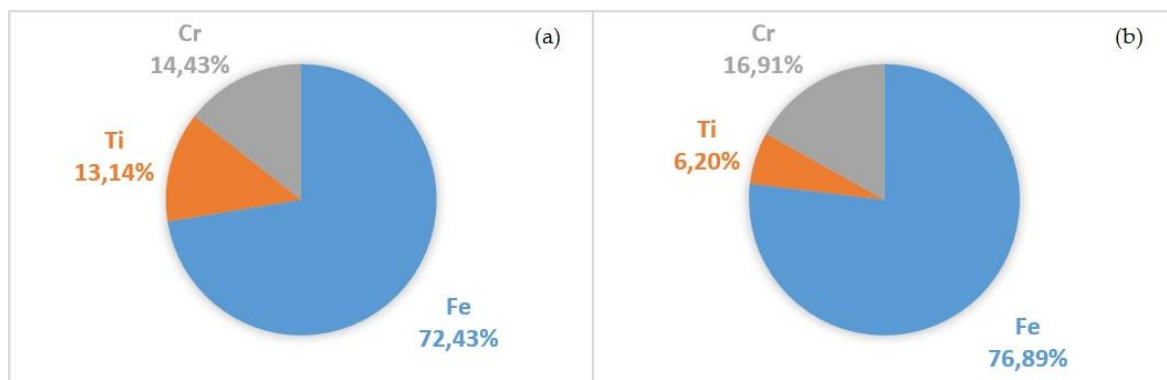


Figura 4. 1 - EDS realizado à superfície das peças de cutelaria com filme TiCN: (a) quantificação dos elementos (% at.) da colher sem lavagem e (b) quantificação dos elementos da peça após lavagem.

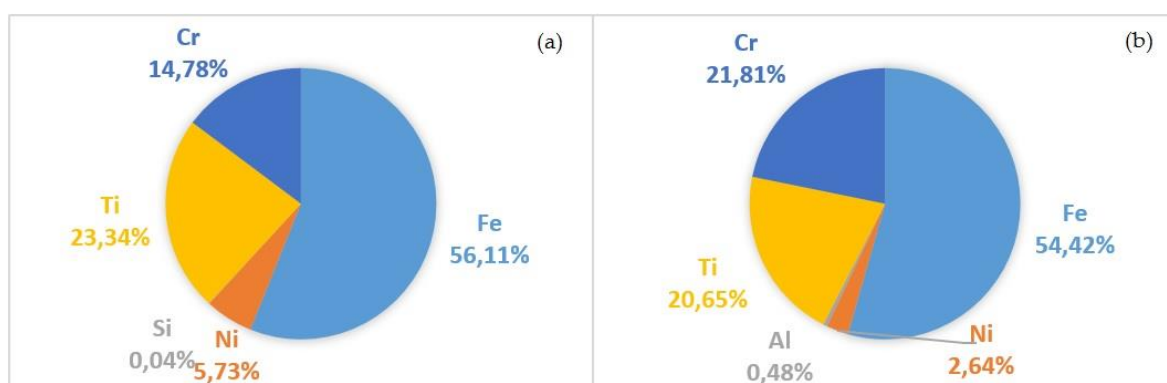


Figura 4. 2 - EDS realizado à superfície das peças de cutelaria com filme TiC: (a) quantificação dos elementos (em % at.) da colher sem lavagem e (b) da quantificação dos elementos da peça após lavagem.

Uma outra informação interessante que resultou deste estudo está relacionada com as peças da concorrência, uma vez que se percebeu que o tom cobre é obtido não pela aplicação de titânio, mas sim de zircônio no caso da peça da Figura 1. 3 (d), e de cobre na peça da Figura 1. 3 (g). Não foi possível fazer uma comparação entre o antes e depois das lavagens, pois não se possuíam amostras novas provenientes da concorrência. Encontram-se no Anexo III os restantes resultados obtidos.

Foi igualmente realizado um estudo através de XRD, Figura 4. 3, para conhecer a estrutura cristalina dos filmes de revestimento, antes de serem submetidos a qualquer tipo de tratamento. Para esta caracterização foram utilizadas as placas revestidas em vez das peças de cutelaria, uma vez que estas possuem uma morfologia que não permitia o estudo das fases presentes nos filmes.

Este estudo foi realizado com dois ângulos de incidência diferentes. Quando o ângulo incidente é rasante (GXR) são visualizadas as fases dos revestimentos, com maior intensidade e com uma menor interferência das fases correspondentes à estrutura cristalina do substrato. Relativamente ao filme de TiCN, estão presentes as fases de TiC e de TiN, cujos picos são coincidentes. Isto porque, estes dois compostos possuem estruturas cristalinas

idênticas, em que a distância entre os seus átomos é praticamente a mesma. Neste caso, não é possível efetuar uma quantificação e identificação da distribuição de cada uma das fases ao longo das diversas camadas de revestimento pois as suas estruturas são pouco cristalinas e exigiria uma aquisição de dados com outras condições, mais longa e detalhada.

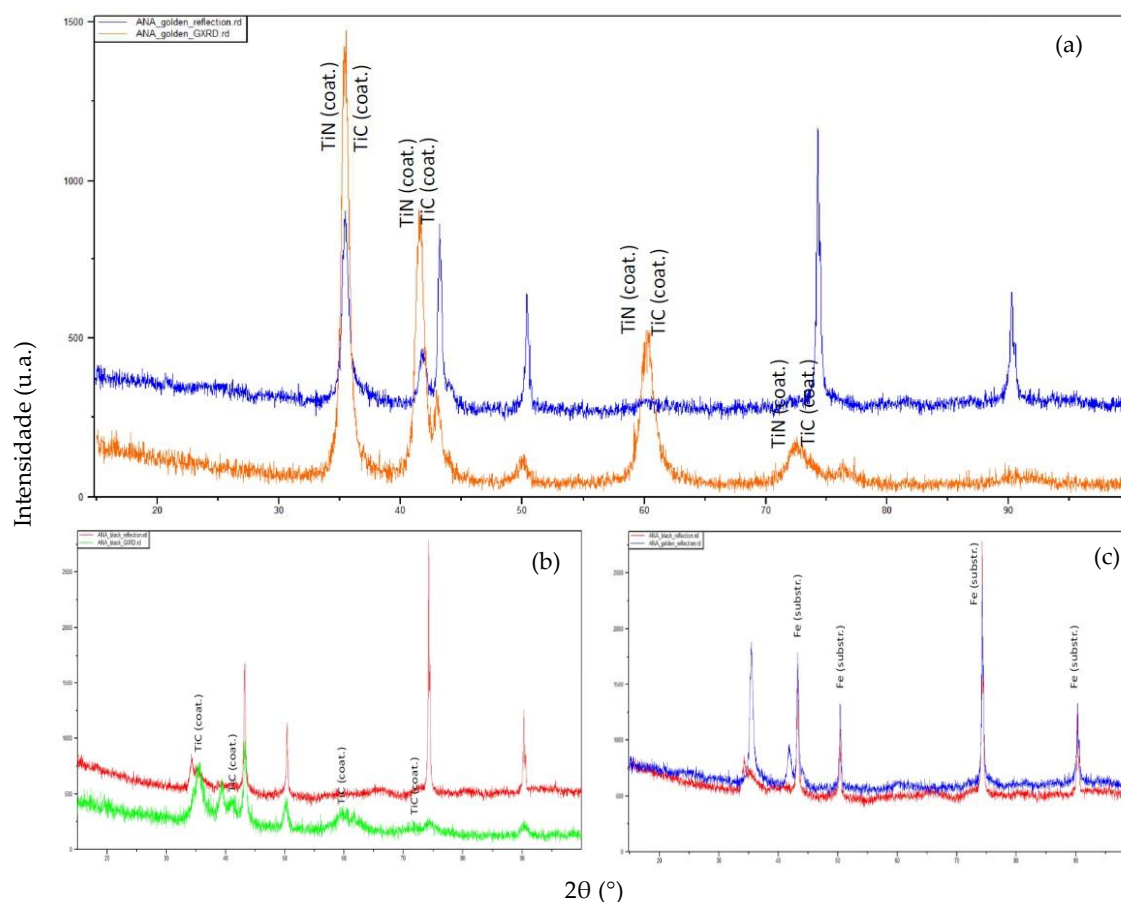


Figura 4. 3 – Difratomogramas das amostras antes de serem submetidas a qualquer lavagem: (a) TiCN (GXRDL a laranja); (b) filme de TiC (GXRDL a verde) e (c) análise do substrato.

4.2 Análise das possíveis causas do problema

Num estágio inicial deste trabalho de dissertação foi efetuado um estudo rigoroso a todo o processo envolvente de deposição de revestimento nas peças de cutelaria, a todos os passos e elementos que estão direta ou indiretamente relacionados com o processo, desde o material do substrato até ao destino final das peças. Este estudo teve como objetivo a identificação de possíveis causas que estejam na base do problema que deu origem a todo este trabalho: a incapacidade do filme de composição TiCN resistir a diversas lavagens realizadas em máquinas de lavar loiça.

No decorrer desta análise, foram selecionadas as cinco categorias onde se podem inserir as diversas possíveis causas: Material, Mão-de-obra, Método, Lavagem e Armazenagem. É

importante salientar que todas as causas aqui mencionadas são apenas possíveis, isto é, não é possível retirar, do diagrama da Figura 4. 4, a conclusão de quais os factores que são motivo do desgaste dos filmes.

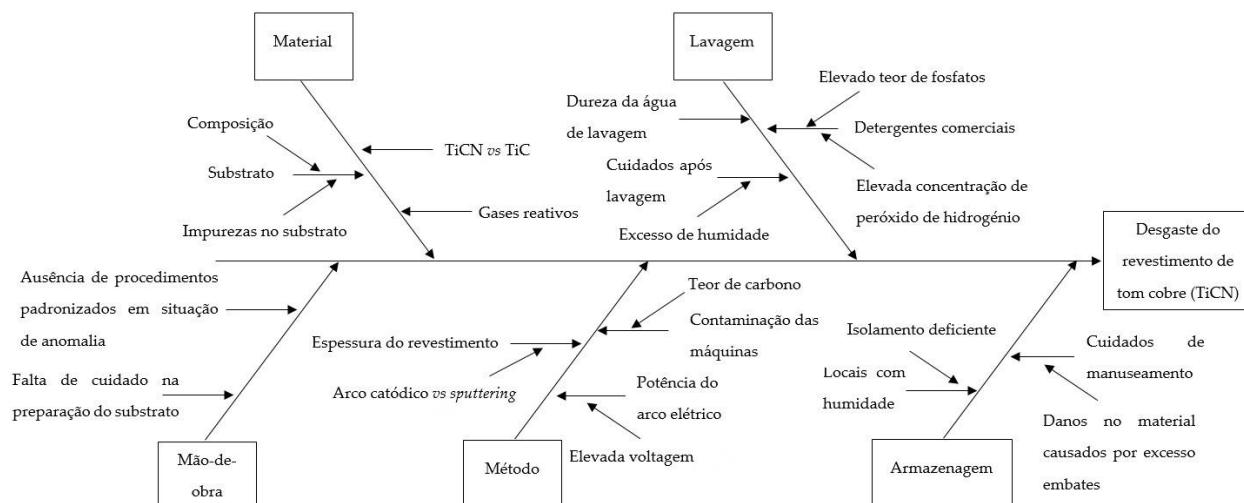


Figura 4. 4 - Diagrama de causa efeito relativo ao problema de desgaste de filme de TiCN.

Quando ocorre alguma anomalia nas máquinas de deposição, como por exemplo, uma deficiente entrada de gases reativos na câmara, é necessário existir procedimentos que descrevam as medidas a tomar ou pessoas com formação indicada para a tomada de decisão numa situação deste tipo. Surgem então as causas de nível um colocadas na categoria da mão de obra. Se por outro lado, após a aquisição das peças de cutelaria, o cliente não tem cuidado com a armazenagem das mesmas pode danificar o seu revestimento. Embater com as peças de cutelaria pode provocar zonas preferenciais de ataque ao filme, e se os locais onde estão guardadas possuírem humidade, facilita a oxidação nessas zonas danificadas. As causas associadas ao método, aos materiais e à lavagem têm uma maior ligação a este trabalho. Toda a informação recolhida no estudo de revisão bibliográfica, sustenta de facto, uma correlação entre os métodos de deposição utilizados (e todas as variáveis envolventes dos mesmos) e a espessura e densidade do revestimento que permite uma maior resistência ao desgaste. Através das questões evidenciadas no Capítulo 2, sabe-se que a deposição de TiC através da técnica de *sputtering*, produz um filme mais denso, compacto e com uma espessura maior, em detrimento do filme produzido pelo arco catódico. Sabe-se ainda que se a câmara de deposição não estiver devidamente limpa, o teor de carbono presente irá fazer com que o filme produzido não tenha a composição desejada. E ainda, caso o substrato possua impurezas, a adesão do filme ao mesmo será dificultada, aumentando a possibilidade de desgaste ou remoção do mesmo. Relativamente ao trabalho aqui desenvolvido, ainda que sejam evidenciadas as diferenças entre os filmes de TiC e TiCN e inevitavelmente

sobre as técnicas de deposição, este foca-se na categoria associada às lavagens. Dentro desta categoria destacam-se, então, as causas que são alvo de estudo:

- Elevado teor de fosfatos;
- Elevada concentração de peróxido de hidrogénio.

Tendo em mente estas causas, foram esquematizados todos os ensaios a realizar, de forma a avaliar a contribuição, ou não, das mesmas para o problema.

4.3 Caracterização das amostras: observações visuais

Uma das ferramentas utilizadas ao longo das simulações de lavagem, para caracterizar a evolução de cada ensaio foi a análise visual e o registo com o auxílio de fotografia. Relativamente às simulações que decorreram a uma temperatura de 25°C, apesar de estas servirem apenas como teste ao sistema idealizado, verificou-se que ocorreram alterações na superfície das amostras cujo revestimento possui a composição TiCN. Estas alterações deram-se quando foram utilizadas as soluções aquosas de peróxido de hidrogénio e da combinação de peróxido de hidrogénio com tripolifosfato de sódio. Quando comparados visualmente estes resultados, verifica-se que o efeito da solução com composição H_2O_2 e $Na_5P_3O_{10}$ é bem mais evidente, constatando-se que é praticamente inexistente a presença de revestimento na maioria da superfície da amostra, Figura 4. 5.

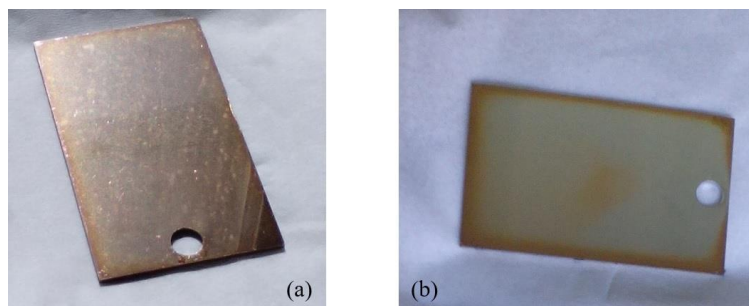


Figura 4. 5 - Alterações registadas nas amostras com filme TiCN, no decorrer dos ensaios com solução aquosa de H_2O_2 (amostra C(H1)) (a) e solução aquosa de $H_2O_2 + Na_5P_3O_{10}$ (amostra C(HT1)) (b), a 25°C

Contudo, existe uma diferença entre estas duas simulações. Enquanto que a amostra C(H1) esteve em contacto com a solução aquosa de H_2O_2 durante 48h consecutivas, a amostra C(HT1) foi inicialmente exposta ao mesmo tipo de solução durante apenas 24h. Porém, no sentido de uniformizar o período de contacto, esta amostra foi novamente submetida a uma lavagem com solução aquosa de H_2O_2 e $Na_5P_3O_{10}$ (preparada de novo), durante um período adicional de 24h. Este resultado levanta a questão de que a troca da solução a meio da simulação pode contribuir para uma maior e mais rápida evolução do desgaste do filme.

Para corroborar a análise visual que demonstra que o filme de revestimento da amostra C(H1) foi danificado, apresentam-se os resultados da monitorização da condutividade

desta solução em que a amostra estava mergulhada, Figura 4. 6. O aumento bastante significativo da condutividade ao longo do ensaio, demonstra que se está a verificar um destacamento do filme. Assim sendo, as espécies iónicas que o constituem, Ti^{4+} e os contra-íons associados, estão a ser transferidos da placa para a solução. No fim do ensaio, constatou-se que a solução exibia tom amarelado.

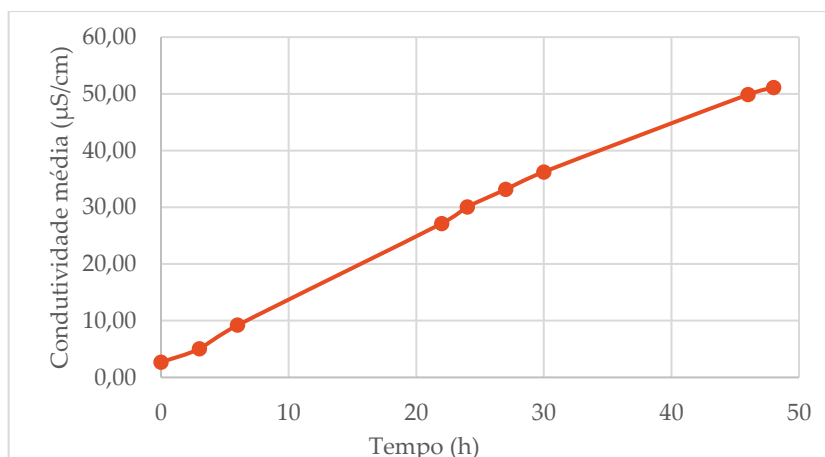


Figura 4. 6 - Representação gráfica da condutividade elétrica ($\mu S/cm$) em função do tempo de lavagem (h), relativa à solução utilizada na simulação da amostra C(H1), a 25°C.

Tal como esperado, as simulações realizadas a 60°C exibem resultados mais significativos, à exceção da lavagem utilizando o detergente *Finish*®, Figura 4. 7. Tendo este detergente um elevado poder de desgaste nas peças de cutelaria com filme TiCN da Prirev era expectável que se verificasse tal situação nos ensaios realizados. Este resultado, quando comparado com o elevado ataque verificado nas peças lavadas na Prirev, pode ter na sua origem a questão da troca de solução ao longo do tempo. Em condições de utilização real, tal como realizado na Prirev, coloca-se na máquina de lavar loiça, uma pastilha nova a cada ciclo realizado, qualquer que seja a duração do mesmo. Ora, quanto mais forem as vezes que é colocada uma nova pastilha, mais são as vezes em que as peças são submetidas a soluções de lavagem com maior poder de limpeza, maior poder oxidante, resultando em efeitos de desgaste superiores.

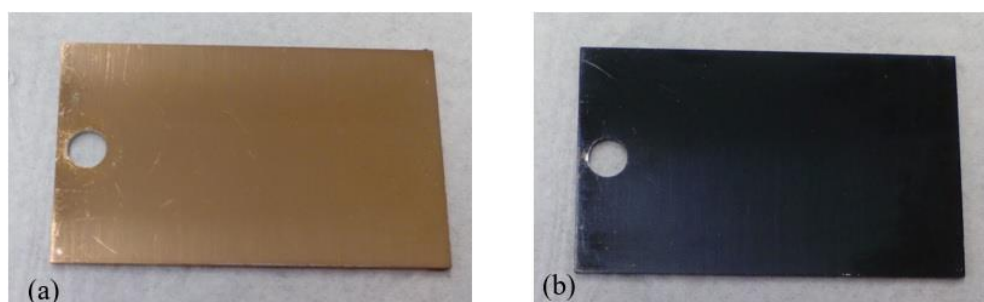


Figura 4. 7 - Amostras revestidas com filme TiCN (a) e filme TiC (b) após concluídas as 96h de ensaio com detergente *Finish*®, a 60°C.

O que não era esperado seria a ocorrência de oxidação do substrato das amostras, visto tratar-se de aço inoxidável. Esta situação foi evidente na placa C4 (amostra revestida a TiCN, lavagem em água destilada), quer pela análise visual, quer pelos valores de condutividade elétrica registados. Apesar do ensaio ter sido realizado a 60°C, tendo em conta a extensão do problema mediu-se a condutividade inicial das soluções de lavagem à temperatura ambiente (25°C). Assim sendo, a comparação com o valor final teve que ser igualmente registada a 25°C, tendo sido este procedimento igual para os restantes ensaios. Todos os dados resultantes da monitorização deste parâmetro encontram-se no Anexo IV. Neste caso, o valor inicial de condutividade registado foi de 1,40 $\mu\text{S/cm}$, para a solução das primeiras 48h, e de 1,00 $\mu\text{S/cm}$, para a segunda solução, e os valores finais correspondentes foram significativamente mais elevados, 3,53 $\mu\text{S/cm}$ e 2,77 $\mu\text{S/cm}$. Este aumento de condutividade deve-se à libertação de espécies iónicas para a solução, resultantes da oxidação. A explicação para este acontecimento pode ser relativamente simples, pois como é possível observar na Figura 4. 8, a oxidação dá-se na zona em que a placa sofre uma perfuração. Esta perfuração é feita para colocar, num suporte adequado, a placa dentro da câmara de deposição para que seja revestida. Esta perfuração pode ter causado danos na camada composta por crómio que se encontra à superfície do substrato, responsável pela proteção do aço da oxidação.

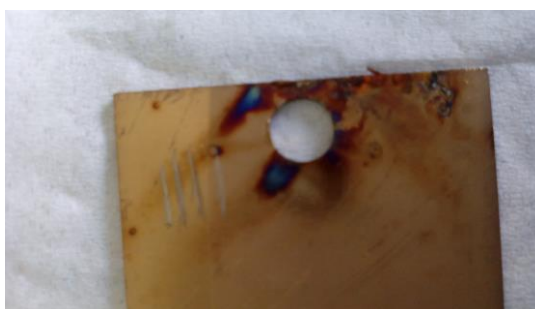


Figura 4. 8 - Oxidação presente na amostra de TiCN (C4), submetida a lavagem em água destilada a 60°C, durante 96 horas (parte traseira da peça).

Os testes laboratoriais realizados a 60°C em que foram utilizadas as soluções aquosas de H_2O_2 , $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ e $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, foram acompanhados, em termos de registo visual, com maior atenção. Nos testes realizados com as duas últimas soluções mencionadas, a condutividade elétrica manteve-se praticamente inalterada. Porém, as alterações e o desgaste provocados pela utilização destas soluções são bastante visíveis. Apenas se verifica um aumento significativo de condutividade quando a solução aquosa de lavagem utilizada contém somente peróxido de hidrogénio. Nestas condições, o valor inicial de condutividade da solução utilizada nas primeiras 48h foi cerca de 1,70 $\mu\text{S/cm}$ aumentando para cerca de 10,00 $\mu\text{S/cm}$, e na segunda solução foi de 2,00 $\mu\text{S/cm}$ para 8,00 $\mu\text{S/cm}$. Não tendo sido alterada qualquer outra condição, é expectável, novamente, que este aumento

de condutividade elétrica seja resultado do aumento de Ti^{4+} , e dos contra-íões associados, em solução. Relativamente ao registo visual deste teste, ilustrada na Figura 4. 9, ao fim das primeiras 3 horas de lavagem, visualizou-se uma remoção quase total da camada do filme (TiCN). Esta análise é coincidente com o momento em que se verifica que as soluções, nas quais cada uma das amostras estava imersa, possuíam cor amarela. Ao fim de mais algumas horas de simulação, os resultados que se obtém são, no entanto dispares daqueles anteriormente observados. Neste momento constata-se que as peças exibem de novo uma camada de filme e as soluções onde estavam submersas estão de novo incolores, sugerindo a hipótese de uma espécie de redeposição de revestimento na superfície das amostras. Isto não significa que o processo seja reversível, pois apesar do filme não ter sido analisado neste preciso momento, foi notória uma alteração de tonalidade e a qualidade é inferior à do filme inicial.

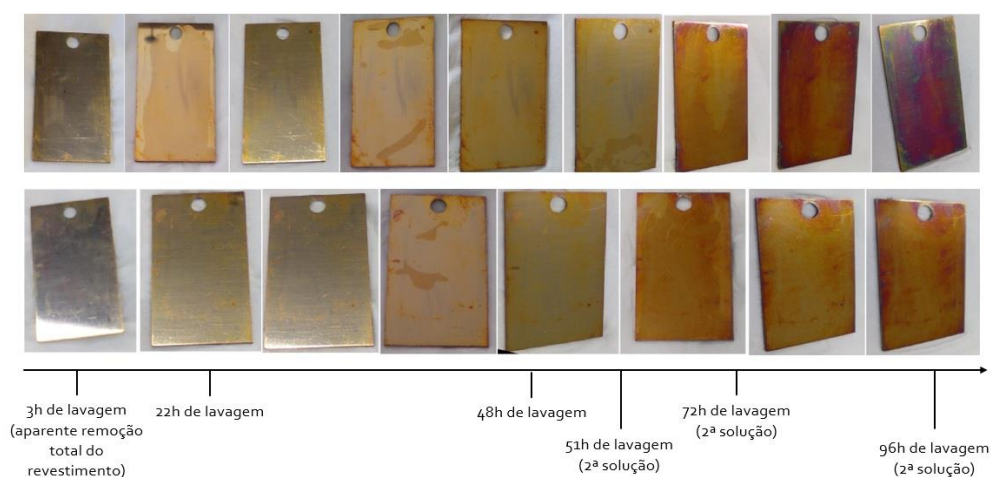


Figura 4. 9 - Evolução registada no aspecto das duas amostras com filme TiCN (C(H2) E C(H3)), submersas em solução aquosa de peróxido de hidrogénio, a 60°C, no período de simulação de 96h.

As evoluções temporais que se apresentam de seguida correspondem à situação em que é utilizada a combinação de peróxido de hidrogénio e tripolifosfato de sódio (Figura 4. 10) e à situação em que são utilizados os compostos presentes na formulação do detergente, isto é, tripolifosfato de sódio e percarbonato de sódio (Figura 4. 11). Nestas condições verificou-se a formação de precipitados, quer nas 48h iniciais do teste, quer nas restantes 48h, sendo que o momento em que se observou a formação dos mesmos, encontra-se identificado nas figuras de evolução temporal.

No ensaio laboratorial em que foi utilizada a solução de $H_2O_2 + Na_5P_3O_{10}$, a degradação ao longo do tempo do filme de TiCN foi bastante evidente, visualizando-se um agravamento quando se procedeu a troca de solução ao fim das 48h.

No que diz respeito à análise visual das amostras do teste com a solução aquosa contendo a combinação dos reagentes $2Na_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$ e $Na_5P_3O_{10}$, foram observados os efeitos provocados por estes compostos no filme de TiCN, contudo o desgaste não é tão intenso como comparativamente ao desgaste observado nas amostras C(H2), C(H3), C(HT2) e C(HT3).

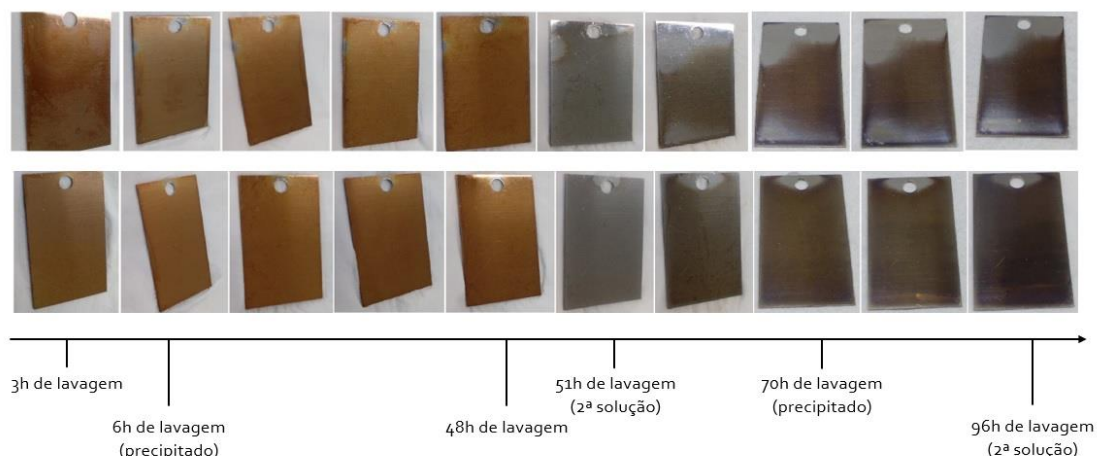


Figura 4. 10 - Evolução registada, no decorrer das 96h de simulação, das duas amostras com filme TiCN (C(HT2) e C(HT3)), em solução aquosa de tripolifosfato de sódio e peróxido de hidrogénio, a 60°C.

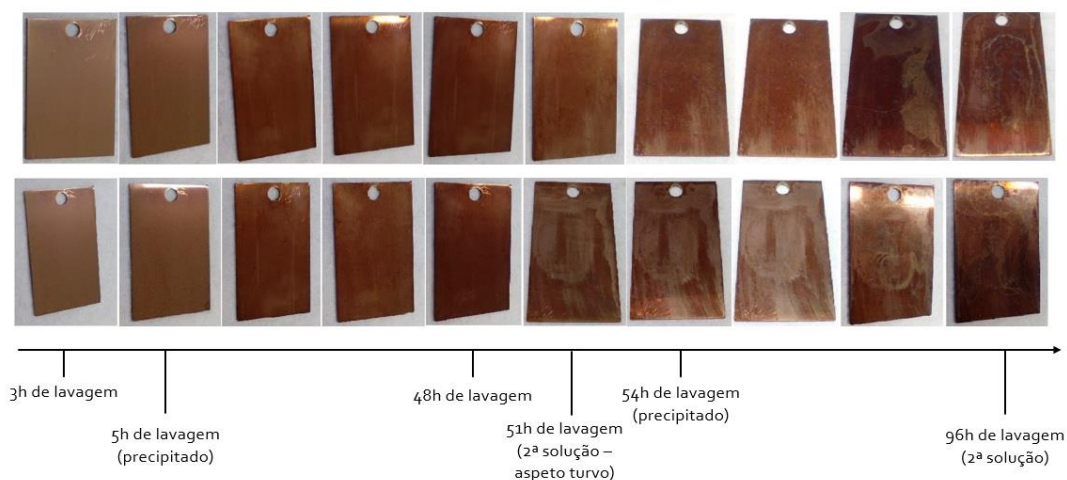


Figura 4. 11 - Monitorização visual da simulação de lavagem das amostras com filme de TiCN (C(PT1) e C(PT2)), sujeitas a lavagem com solução aquosa de tripolifosfato de sódio e percarbonato de sódio, a 60°C.

No que diz respeito aos filmes de TiC, é muito complicado registar por via de fotografia, o ataque que está a ser feito aos mesmos por parte dos compostos presentes em solução. Somente é possível representar esta evolução ao longo do tempo nas amostras P(H2) e P(H3) (Figura 4. 12), sendo também as únicas cujas soluções nas quais estiveram imersas apresentam um aumento significativo de condutividade elétrica ao longo do tempo. Para as soluções nas quais a amostra P(H2) esteve imersa, o valor inicial de condutividade foi de $1,47 \mu S/cm$ e o final foi de $38,47 \mu S/cm$, nas primeiras 48h, e nas 48h seguintes foi de $2,10$

$\mu\text{S}/\text{cm}$ para $17,80 \mu\text{S}/\text{cm}$. No caso da amostra P(H3), a condutividade registada foi semelhante, sendo os valores para as 48h iniciais de $1,33 \mu\text{S}/\text{cm}$ aumentou para $31,47 \mu\text{S}/\text{cm}$, e na segunda solução utilizada foi de $2,03 \mu\text{S}/\text{cm}$ para $16,20 \mu\text{S}/\text{cm}$.

Nas restantes amostras, apenas com a incidência de alguma iluminação, são visíveis as marcas do desgaste. Após os testes, as amostras não possuem um tom negro intenso e brilhante como inicialmente, tendo sido substituído por um tom mais claro com brilhos de tons mais azulados. Estas observações dizem respeito aos testes envolvendo as soluções de $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ e de $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$. No caso dos ensaios utilizando esta última combinação de reagentes, apesar de não serem visíveis evidências de desgaste do filme, formou-se igualmente um precipitado nas soluções.

Os resultados visuais obtidos evidenciam as diferenças entre a resistência ao desgaste de cada um dos filmes, uma vez que as alterações na superfície do filme de TiCN são facilmente observadas, enquanto que o desgaste no de TiC apenas revela uma mudança pouco significativa na cor.

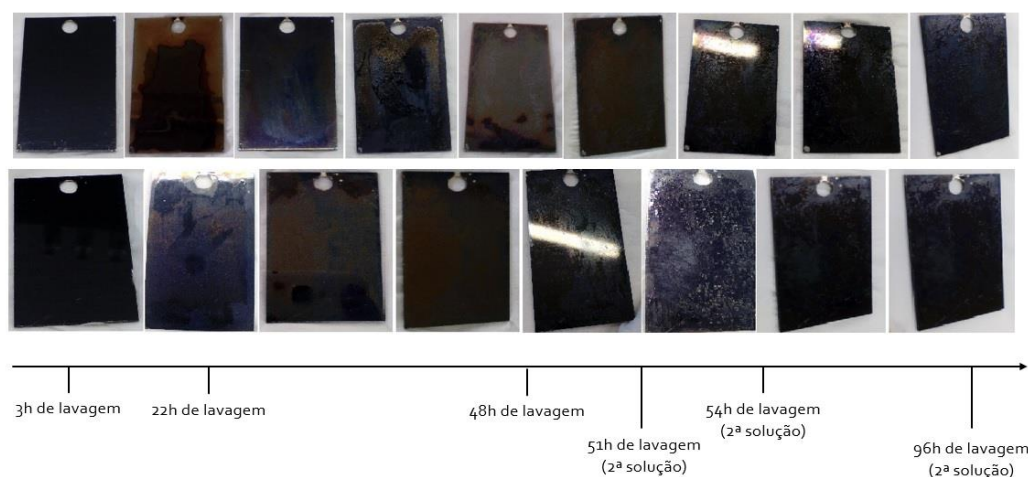


Figura 4. 12 - Evolução temporal do desgaste do filme de TiC das amostras P(H2) e P(H3) submetidas a 96h de lavagem a 60°C em solução aquosa de peróxido de hidrogénio.

4.4 Caracterização das soluções de lavagem

No seguimento do estudo das soluções de lavagem, e tendo em consideração que apenas com resultados relativamente a condutividade eléctrica não é possível retirar conclusões quanto à presença de titânio nas mesmas, foi aplicado o método espectrofotométrico de análise, seguindo todo o procedimento enunciado anteriormente. Com este método adaptado da bibliografia pretende-se estudar as soluções e avaliar a possibilidade de quantificar a concentração do mesmo e em que estado se encontra.

Iniciando pelos resultados dos espectros de UV-Vis das soluções de n-butóxido de titânio de concentração conhecida, com um comprimento de onda máximo de 412 nm ($\lambda_{\text{máx}}$), tal como previsto. As soluções preparadas exibiram uma alteração da intensidade da cor de acordo com o teor em titânio, tal como ilustrado na Figura 4. 13.

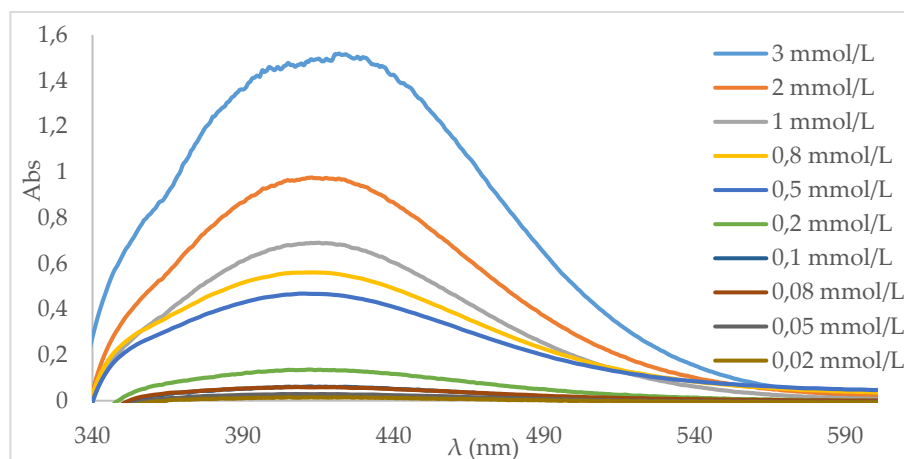


Figura 4. 13 - Representação gráfica da absorvância das soluções de n-butóxido de titânio em função do comprimento de onda (nm).

A partir dos valores de absorvância para as várias soluções preparou-se a reta de calibração que correlaciona absorvância e a concentração de $Ti(IV)$. Esta reta é apresentada na equação 4.1, e possui um coeficiente de determinação, R^2 , de 0,9997 no intervalo de concentração de 0,02 a 1 mmol/L.

$$Abs = 0,697 \times C_{Ti(IV)} - 0,0024 \quad 4.1$$

De seguida analisaram-se todas as soluções que têm vindo a ser referidas como as que provocaram um maior ataque químico aos filmes através deste método. Porém, apenas uma apresentou resultados viáveis, tendo sido esta a solução aquosa de peróxido de hidrogénio utilizada na simulação de lavagem da amostra de $TiCN$ (denominada C(H1)) a 25°C. O espectro exibiu um pico no comprimento de onda esperado, com uma absorvância de 0,098, o que resulta numa concentração de $Ti(IV)$ de 0,143 mmol/L. Recorde-se que apenas esta solução exibia tonalidade amarela no fim do ensaio, e a sua condutividade aumentou significativamente ao longo das 48 horas. Ora, esta tonalidade é consistente com o visualizado nas soluções de teste de $Ti(IV)$, sendo resultante da reação entre H_2O_2 e o $Ti(IV)$ dissolvido em solução. Em meio ácido, o complexo formado nesta reação é responsável pela cor que se observa e pela banda de absorção a cerca de 410 nm.^{36,37} Esta questão justifica a utilização do ácido nítrico, que por um lado cria a acidez do meio e por outro digere o composto n-butóxido de titânio, isto é, quebra as ligações, permitindo que o titânio esteja na sua forma livre, disponível para a reação com o peróxido de hidrogénio.²⁹

Sobre estes resultados, algumas questões são levantadas. Uma vez que a solução de lavagem da amostra C(H1) já possuía cor, significa que o titânio que eventualmente se terá libertado da superfície da peça, já se encontrava no seu estado livre e formou o complexo com o peróxido de hidrogénio. Por outro lado, as restantes soluções testadas não demonstraram qualquer banda de absorção na gama de comprimentos de onda característica do titânio. Sabendo que ocorreu de facto um ataque ao revestimento, apenas se pode assumir

que se terá formado um ou mais compostos de titânio, cuja digestão não é possível recorrendo ao HNO_3 . Assumindo esta possibilidade, recorreu-se ao diagrama de Pourbaix na tentativa de inferir qual a forma de titânio termodinamicamente mais estável nas condições de potencial e pH usadas neste trabalho. Este diagrama, construído utilizando placas de titânio (99,995%) é utilizado para identificar as condições específicas de pH e potencial nas quais o metal não reage, ou em que pode reagir para formar determinados iões, complexos ou óxidos.²³ O eixo vertical do diagrama de Pourbaix, $E(V)$, é construído tendo por referência o eléctrodo de H^+/H_2 . Uma vez tendo sido realizadas as medições com um eléctrodo de referência calomelano saturado (SCE), é necessário efetuar uma correção aos valores obtidos, para que se possa relacionar com o diagrama de equilíbrio. Foi, então, utilizado o valor de +0,246V, correspondente à conversão entre estes dois eléctrodos de referência.³⁸

Tendo em conta os valores de potencial, que variam entre 0,28 a 0,59 V, e os valores de pH, que se encontram no intervalo de 4 a 11, das várias soluções, através do diagrama de Pourbaix pode-se concluir que o meio, onde se encontravam as amostras revestidas, possui as condições para que o titânio se encontre sob a forma de dióxido de titânio hidratado, $TiO_2 \cdot H_2O$, assim como ilustra a Figura 4. 14. Este composto representa o óxido de titânio termodinamicamente mais estável na presença de soluções aquosas.²³ Estas conclusões são retiradas através do estudo o diagrama de Pourbaix que apenas contempla o sistema titânio-água, o que significa que as restantes espécies, como por exemplo o fosfato, não são consideradas no mesmo. Evidência disso, são as observações registadas das soluções que revelaram um tom amarelo e a formação de precipitados cuja análise se apresenta na secção seguinte. Os restantes resultados destas medições encontram-se no Anexo V.

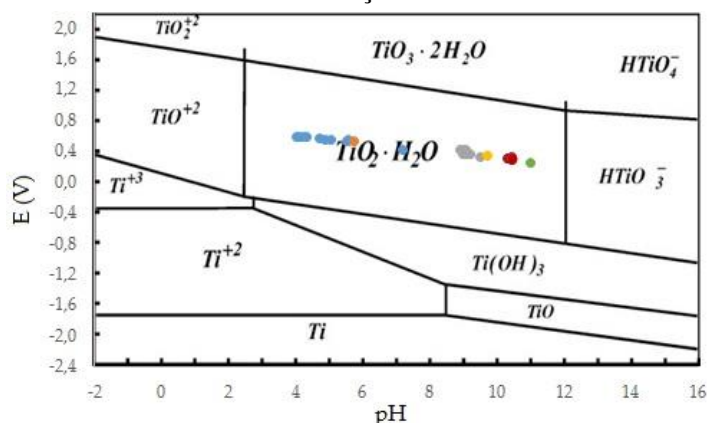


Figura 4. 14 - Diagrama de Pourbaix das soluções preparadas. Soluções de H_2O_2 : “fresca” a 25°C (●) e as soluções dos ensaios (●); Soluções de $H_2O_2 + Na_5P_3O_{10}$: “fresca” a 25°C (●) e as soluções dos ensaios (●); Soluções de $2Na_2CO_3 \cdot 3H_2O_2 + Na_5P_3O_{10}$ “frescas” a 25°C (●) e as soluções dos ensaios (●).

De forma a estudar a capacidade de deteção de $Ti(IV)$ nesta situação, procedeu-se à aplicação deste método espectrofotométrico usando soluções de concentrações definidas de dióxido de titânio. Todo o procedimento foi seguido rigorosamente, tendo sido preparadas soluções com concentrações de 0,80; 1,00; 2,00 e 3,00 mM. Como resultado, obtiveram-se

soluções incolores e espectros que não possuem qualquer pico à volta dos 412 nm, justificando assim, caso esteja dissolvido dióxido de titânio nas soluções de lavagem, o facto de não ser detetado. Os resultados da aplicação deste método estão presentes no Anexo VIII.

4.4.1 Análise dos precipitados formados

No decorrer das simulações de lavagem das amostras C(HT1), C(HT2), C(HT3), C(PT1), C(PT2), P(PT1) e P(PT2) ocorreu a formação de pequenas partículas de precipitado. Estes precipitados foram separados, recorrendo a centrifugação e posteriormente depositados em lamelas de vidro, com o intuito de evaporar a fase líquida restante, a 30°C, formando um filme. É exemplo disso a Figura 4. 15. Para a centrifugação foi utilizado o equipamento Hettich zentrifugen ROTOFIX 32A, durante 15 minutos com uma rotação de 6000 rpm.

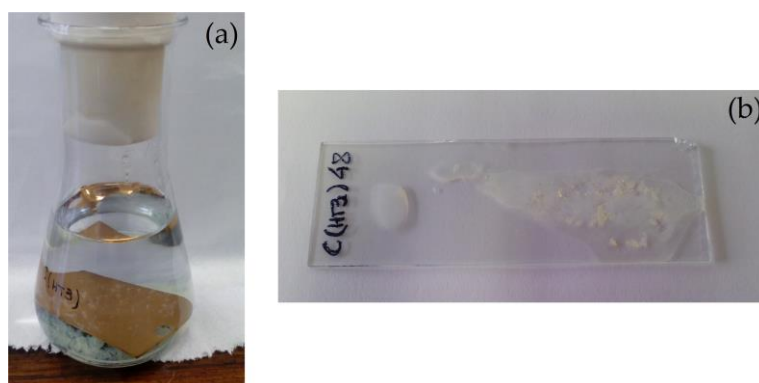


Figura 4. 15 - Fotografia da formação de precipitado (a) no decorrer do ensaio de lavagem de uma amostra de TiCN em solução aquosa de H_2O_2 e $Na_5P_3O_{10}$, e (b) precipitado depositado em lamela de vidro.

Uma vez que a quantidade de cada um desses precipitados era tão reduzida, optou-se por realizar a sua análise recorrendo mais uma vez à difração de raio-X. Os difratogramas que se apresentam de seguida encontram-se divididos consoante a solução em que se formaram os precipitados.

Para além da informação que se retira em relação aos compostos que se formaram, resultantes da reação entre os compostos presentes nas soluções de lavagem, a conclusão mais relevante que se extrai destes difratogramas diz respeito ao composto de titânio, $TiNaH(PO_4)_2$, e onde este é detetado. Nas soluções de peróxido de hidrogénio e tripolifosfato de sódio, Figura 4. 16, este composto apenas se verifica nas soluções denominadas de “96h”, isto é, a segunda solução em que a amostra é colocada, por forma a perfazer as restantes horas do ciclo. Ao observar a Figura 4. 10, nota-se a diferença em ambas as amostras após a troca da solução. Nesse momento, registado como 70h totais de lavagem, vê-se claramente o resultado do ataque ao revestimento, coincidindo com o momento em que se forma este precipitado que possui este composto de titânio em solução. Porém, como a análise dos difratogramas é dificultada pela sua normalização, fez-se uma expansão para se observar esta referida diferença, ainda que pico de $TiNaH(PO_4)_2$ seja de baixa intensidade.

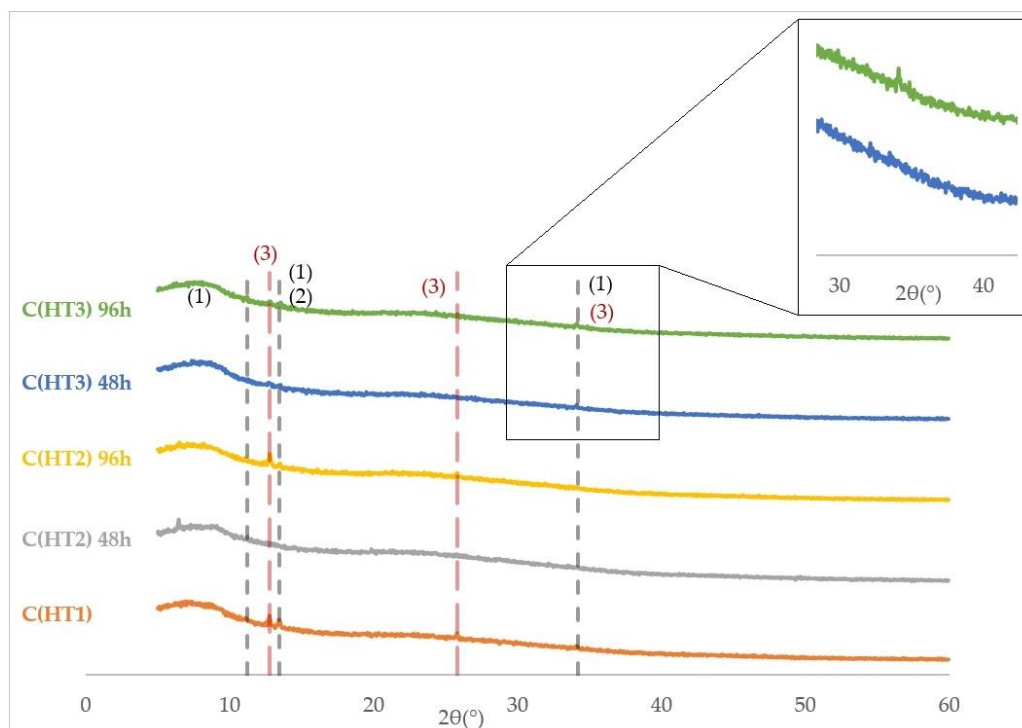


Figura 4. 16 – Difratomogramas normalizados dos precipitados resultantes das simulações usando solução aquosa de $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$: pico característico de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (1); NaPO_3 (2) e $\text{TiNaH}(\text{PO}_4)_2$ (3); Expansão do intervalo de $2\theta(^{\circ})$ em que se observa o pico de $\text{TiNaH}(\text{PO}_4)_2$.

O difratograma representado na Figura 4. 17 diz respeito à análise dos precipitados formados nos ensaios laboratoriais das amostras quer de TiCN quer de TiC, sujeitas a lavagem com percarbonato de sódio e tripolifosfato de sódio. Comprovou-se igualmente que o precipitado formado contém titânio.

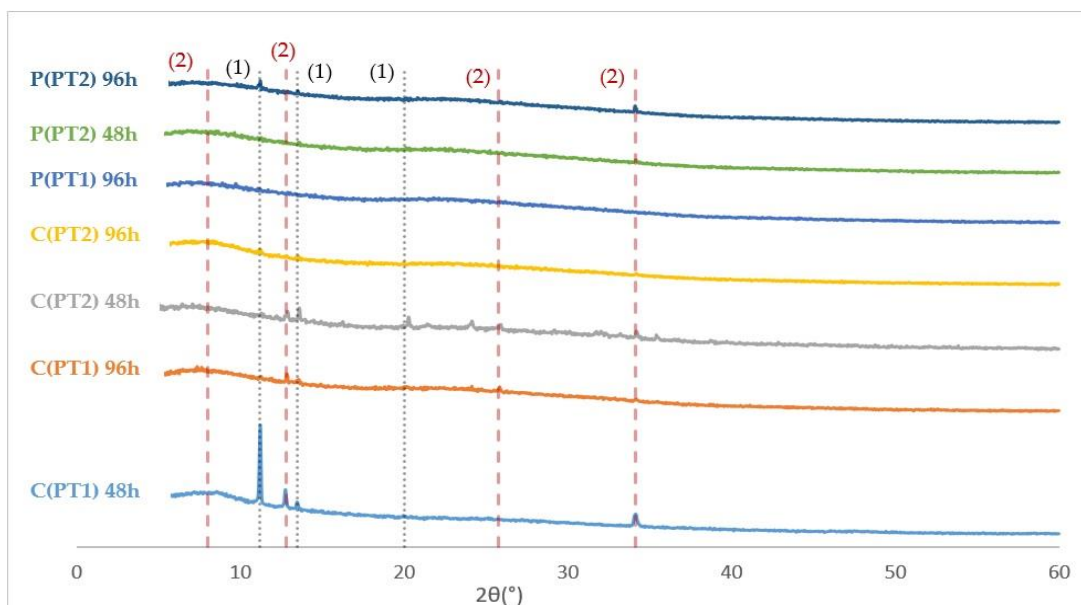


Figura 4. 17 – Difratomogramas normalizados dos precipitados resultantes das simulações usando solução aquosa de $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$: pico característico de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (1) e de $\text{TiNaH}(\text{PO}_4)_2$ (2).

4.5 Caracterização da superfície das amostras

4.5.1 Coordenadas CIELAB

Devido à complexidade associada ao reconhecimento das cores pela visão humana e porque em alguns casos as fotografias não representam de forma fiável o que foi observado, introduz-se o modelo matemático de medição dos parâmetros $L^*a^*b^*$ através da técnica das coordenadas CIELAB.

Os resultados que se apresentam na Tabela 4. 1 para o filme de TiCN e Tabela 4. 2, para o filme de TiC, confirmam todos os factos constatados nas observações visuais. Estes resultados afirmam igualmente a diferença existente entre o filme de TiCN e o filme de TiC, verificando-se que os valores de ΔE são significativamente superiores quando se trata do primeiro filme mencionado. Em relação ao filme de TiCN, os valores de diferença de cor são muito elevados para as situações em que são utilizadas as soluções aquosas de peróxido de hidrogénio, peróxido de hidrogénio e tripolifosfato de sódio e, tripolifosfato de sódio e percarbonato de sódio. Estes resultados permitem identificar, mais concretamente, os casos de maior destacamento do filme de revestimento. Para estas mesmas condições, o filme de TiC, também apresenta um ΔE superior ao valor aceitável para os parâmetros de qualidade, estando de acordo com as pequenas alterações registadas por análise visual.

Estes resultados obtidos através da técnica das coordenadas CIELAB permitem também corroborar as observações mencionadas relativamente aos testes realizados com o *Finish*®. As diferenças de cor do filme de TiCN após os ensaios laboratoriais com o detergente não são tão significativas quanto as visualizadas após as lavagens comuns em máquina de lavar.

Uma outra questão de elevada relevância que deve ser citada, remete para o valor de diferença de cor obtido na análise da amostra C(H1). Apesar de este ser inferior a 5, através da observação visual, é possível afirmar convictamente que esta peça já não se encontra dentro dos padrões da Prirev. Esta situação ilustra que para o caso em estudo este método de caracterização não deve ser utilizado de modo isolado. Recorde-se que esta peça se encontra representada na Figura 4. 5.

Após a recolha dos valores de $L^*a^*b^*$ de cada peça, estes foram convertidos em valores de RGB, um outro modelo de representação de cor vulgarmente conhecido, seguindo-se uma apresentação da cor recorrendo a imagem, o que torna mais fácil a compreensão/visualização do resultado.

Todos os restantes valores obtidos na aplicação desta técnica estão presentes no Anexo VI.

Tabela 4. 1 – Resultados da determinação de ΔL^* , Δa^* , Δb^* e ΔE , conversão no modelo RGB e representação da cor real, relativamente às amostras revestidas com filme TiCN.

AMOSTRA		ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE	R	G	B	
PADRÃO PRIREV		-	-	-	-	193	151	125	
Água destilada	C1	-2,245	-2,035	0,030	3,030	184	147	120	
	C2	-0,510	-2,495	0,275	2,561	188	152	124	
	C3	-1,140	-2,280	0,115	2,552	187	150	122	
	C4	0,205	-1,340	3,195	3,471	193	153	120	
	C5	-0,310	-1,415	2,925	3,264	191	151	119	
Finish® (detergente comercial)	C(F1)	0,360	-1,170	4,315	4,485	194	153	118	
	C(F2)	-2,970	-0,285	3,260	4,419	186	144	112	
	C(F3)	-1,155	-0,135	2,700	2,940	191	148	118	
Peróxido de hidrogénio	C(H1)	-0,460	-1,330	2,460	2,834	191	151	120	
	C(H2)	-16,940	6,760	-29,580	34,751	145	104	134	
		-20,410	14,340	-27,850	37,388	148	90	122	
	C(H3)	-5,360	17,000	33,990	38,380	210	124	48	
		-2,540	5,930	33,400	34,017	203	140	55	
Peróxido de hidrogénio + Tripolifosfato de sódio	C(HT1)	8,650	-12,280	-12,110	19,294	191	176	170	
		6,860	-11,660	-7,390	15,415	190	177	156	
	C(HT2)	-11,520	-4,950	-4,880	13,455	152	125	105	
		-18,890	-3,180	-3,210	19,423	136	105	84	
	C(HT3)	-15,710	-6,440	4,610	17,593	142	115	78	
		-18,450	-6,120	4,430	19,937	135	108	72	
Tripolifosfato de sódio	C(T1)	-2,000	-2,530	-0,125	3,227	184	148	120	
	C(T2)	-0,280	-1,530	3,355	3,698	191	152	119	
	C(T3)	-0,050	-0,895	2,110	2,293	192	152	121	
Percarbonato de sódio + Tripolifosfato de sódio	C(PT1)	-35,260	2,530	-7,480	36,133	100	63	54	
		-34,400	5,010	-2,190	34,832	107	63	48	
	C(PT2)	-25,340	2,760	-0,730	25,500	128	86	65	
		-26,750	0,980	-3,670	27,018	121	83	67	

Tabela 4. 2 - Resultados da determinação de ΔL^* , Δa^* , Δb^* e ΔE , conversão no modelo RGB e representação da cor real, relativamente às amostras revestidas com filme TiC.

AMOSTRA		ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE	R	G	B	
PADRÃO PRIREV		-	-	-	-	85	85	84	
Água destilada	P1	-0,350	-0,435	0,210	0,597	84	85	83	
	P2	-0,085	0,215	0,195	0,302	85	85	84	
	P3	-0,150	0,610	0,105	0,637	86	85	84	
	P4	-1,060	0,515	1,625	2,007	84	82	79	
	P5	0,580	0,110	0,670	0,893	87	87	85	
Finish® (detergente comercial)	P(F1)	-1,590	0,470	1,390	2,164	83	81	79	
	P(F2)	0,425	-0,055	-0,020	0,429	86	86	86	
	P(F3)	-0,235	-0,010	0,130	0,269	84	85	84	
Peróxido de hidrogénio	P(H1)	-1,955	0,180	0,420	2,008	81	81	79	
	P(H2)	-6,370	1,710	-3,940	7,683	71	70	76	
		-6,560	0,960	-5,530	8,633	68	70	78	
	P(H3)	-7,440	2,840	-5,660	9,770	69	67	76	
		-6,390	1,000	-5,260	8,337	69	70	78	
Peróxido de hidrogénio + Tripolifosfato de sódio	P(HT1)	-3,575	0,450	1,370	3,855	78	77	74	
	P(HT2)	-8,710	-2,130	-7,610	11,761	56	66	76	
		-10,290	-1,390	-8,170	13,212	54	62	73	
	P(HT3)	-9,050	-1,240	-8,410	12,416	57	65	76	
		-11,020	-0,710	-8,210	13,760	53	60	71	
Tripolifosfato de sódio	P(T1)	-0,180	0,180	0,555	0,611	85	85	83	
	P(T2)	-1,580	0,330	0,835	1,817	82	81	79	
	P(T3)	-1,210	0,370	0,910	1,559	83	82	80	
Percarbonato de sódio + Tripolifosfato de sódio	P(PT1)	-5,580	0,610	0,620	5,647	73	72	70	
		-8,300	0,860	0,740	8,377	67	65	64	
	P(PT2)	-11,730	1,770	0,160	11,864	61	57	57	
		-12,830	1,910	-1,160	13,023	58	55	57	

4.5.2 Microscopia eletrônica de varrimento (SEM)

Através da aplicação desta técnica foi possível avaliar três questões importantes: a morfologia da superfície de cada peça após o tratamento ao qual foram sujeitas, a quantificação dos elementos presentes quer na superfície, quer quando se procede a uma análise ao corte transversal das amostras (EDS) e nessa mesma análise ao corte transversal, estudar a espessura do filme, como esta foi afetada depois do ataque químico sofrido. Note-se que todos os espectros de EDS relevantes a este estudo se encontram no Anexo VII.

Para perceber exatamente o que sucede, é importante visualizar previamente o aspecto de peças cujo revestimento foi depositado recorrendo ao método de arco catódico e outra recorrendo à técnica de *sputtering*. As imagens apresentadas na Figura 4. 18 estão de acordo com o que foi discutido no Capítulo 2. O filme depositado pela técnica de arco catódico, TiCN, exibe na sua constituição pequenas partículas de diferentes tamanhos dispersas pela sua superfície, enquanto que o filme de TiC, depositado por *sputtering*, é de uma densidade superior, mais consistente e uniforme.

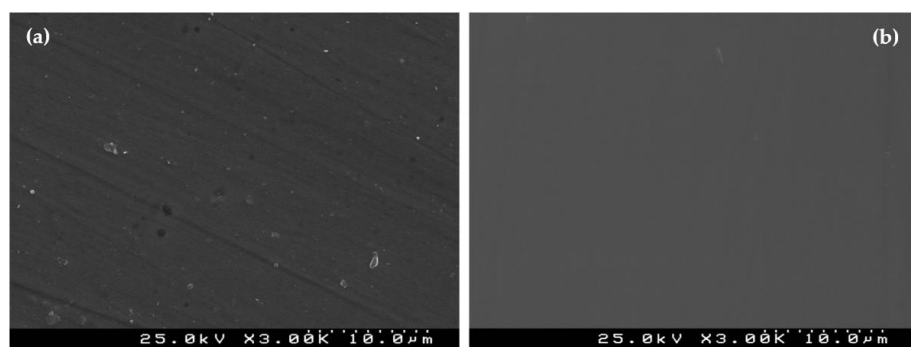


Figura 4. 18- Superfície de amostras revestidas recorrendo à técnica de arco catódico (TiCN (a)) e *sputtering* (TiC (b)), sem qualquer tratamento.

Para esta análise as amostras foram elegidas tendo por base os resultados obtidos através das coordenadas CIELAB para as peças revestidas com filme TiCN. Foram, então, selecionadas as amostras em que se verificou que o ΔE era muito elevado, sendo estas as resultantes dos testes laboratoriais a 60°C com solução aquosa de peróxido de hidrogénio, solução aquosa de tripolifosfato de sódio e percarbonato de sódio, e o ensaio quer a 25°C quer a 60°C com a solução aquosa de peróxido de hidrogénio e tripolifosfato de sódio. As peças associadas aos ensaios a 60°C com água destilada e com *Finish*® foram igualmente analisadas. No caso da água, esta representa um “branco” para comparação, e o detergente pois todo o trabalho se rege em torno da degradação do filme de TiCN quando as peças de cutelaria são lavadas com ele.

Comparando as imagens apresentadas na Figura 4. 19 e Figura 4. 20, o desgaste observado na superfície dos filmes de TiCN é evidente, contrastando com o observado para o

filme de TiC, em que apenas nas situações mais extremas (soluções aquosas de H_2O_2 , $H_2O_2 + Na_5P_3O_{10}$ e $2Na_2CO_3 \cdot 3H_2O_2 + Na_5P_3O_{10}$ a temperatura mais elevada), são visíveis algumas alterações. Tal discrepância de resultados é, possivelmente, consequência direta das características discutidas acima que distinguem o revestimento com o carboneto de titânio do com carbonitreto de titânio. Sobre este último, estudos levados a cabo sobre a sua oxidação, ainda que realizados a temperaturas incrivelmente mais elevadas do que neste trabalho experimental e executados apenas na presença de ar, revelam que ocorre libertação dos gases que compõem este filme. Ora com a libertação dos gases, há um aumento da porosidade na sua morfologia, possibilitando a penetração de oxigénio, aumentando a oxidação e, consequentemente, a degradação do revestimento.³⁹

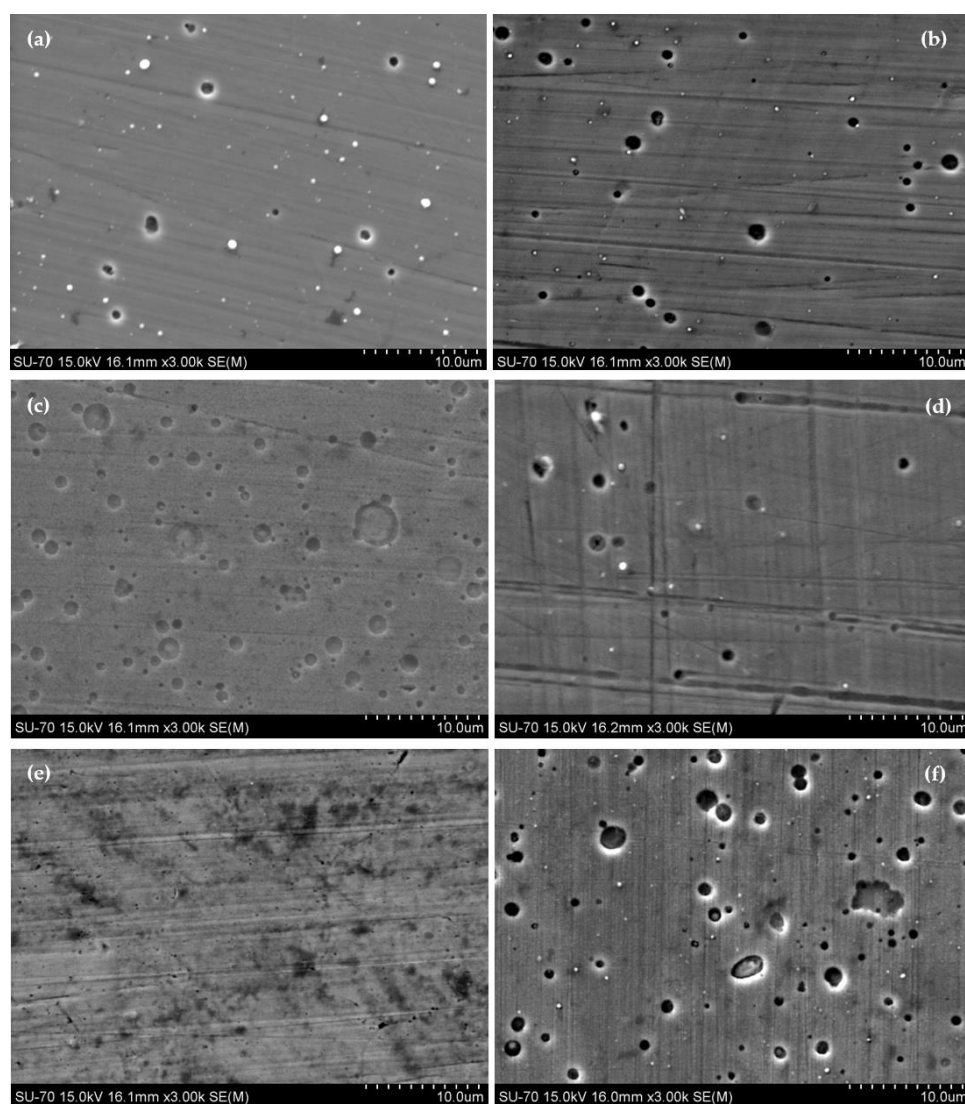


Figura 4. 19 - Imagens da superfície das peças revestidas com TiCN: C4 (a), C(F3) (b), C(HT1) (c), C(H3) (d), C(HT3) (e), C(PT1) (f).

De salientar a Figura 4. 19 (e), correspondente à peça C(HT3) tratada com H_2O_2 e $Na_5P_3O_{10}$ a 60°C, em que não se observa porosidade. Este facto é justificado pela simples questão de que o revestimento é praticamente, se não na totalidade, inexistente, sendo visível o substrato de aço inoxidável.

Os resultados obtidos de EDS, presentes na Tabela 4. 3, permitem corroborar esta informação. A quantificação de elementos da amostra C(HT3) demonstra que a percentagem atómica de titânio é de apenas 0,22%. Apesar de este ser o resultado mais evidente de diminuição de titânio, note-se que nas amostras C(HT1), C(H3) e C(PT1) a percentagem deste elemento diminuiu quando comparada com as duas peças que não demonstram desgaste visível, C4 e C(F3). Para além da redução em titânio, regista-se igualmente uma diminuição na percentagem atómica do carbono. É relevante afirmar que, uma vez que estas peças são de material condutor, não foi necessária a deposição de carbono para a análise das mesmas. Isto significa que a quantidade deste elemento que é detetada é na sua totalidade proveniente da peça. Novamente esta informação está de acordo com o estudo de oxidação dos materiais à base de carbonitreto de titânio, pois este mesmo concluiu quando ocorre oxidação, tem lugar a descarbonização das fases de carbonitreto, ocorrendo assim, a substituição do carbono por oxigénio.³⁹

As restantes alterações de valores percentuais dizem respeito ao substrato. Isto é, uma vez estes que estes resultados se encontram em percentagem relativa de uns elementos em função dos restantes, quando menor for a percentagem correspondente à camada de revestimento, maior será a capacidade de detetar os elementos que constituem o aço inoxidável.

Tabela 4. 3 - Quantificação dos elementos (% at.) presentes na superfície das placas com filme TiCN.

Elemento	% at. em cada amostra					
	C4	C(F3)	C(HT1)	C(H3)	C(HT3)	C(PT1)
Sódio (Na)	0,08	0,16	0,15	0,45	0,38	0,54
Silício (Si)	0,09	0,11	0,55	0,21	0,55	0,13
Titânio (Ti)	66,31	62,83	23,05	38,49	0,22	57,12
Crómio (Cr)	2,11	3,01	10,21	1,31	13,12	1,97
Ferro (Fe)	7,55	10,67	39,35	4,91	55,06	7,18
Níquel (Ni)	0,90	1,10	5,22	0,56	7,22	0,75
Molibdénio (Mo)	0,19	0,22	0,63	0,09	0,90	0,13
Oxigénio (O)	-	-	-	40,91	3,57	9,20
Alumínio (Al)	-	-	0,35	-	0,33	-
Carbono (C)	22,77	21,90	20,51	13,07	18,66	22,98

Relativamente à Figura 4. 20, tal como referido anteriormente, as diferenças na morfologia das peças revestidas com TiC não são tão relevantes, à excepção da Figura 4. 20 (f).

Esta imagem corresponde à peça sujeita a lavagem com tripolifosfato de sódio e percarbonado de sódio. Não sabendo exatamente o que sucedeu com a superfície da amostra, apenas se pode referir que esta corresponde à situação em que se verificou a formação de um precipitado, contendo titânio, na solução de lavagem durante o ensaio, tal como identificado anteriormente.

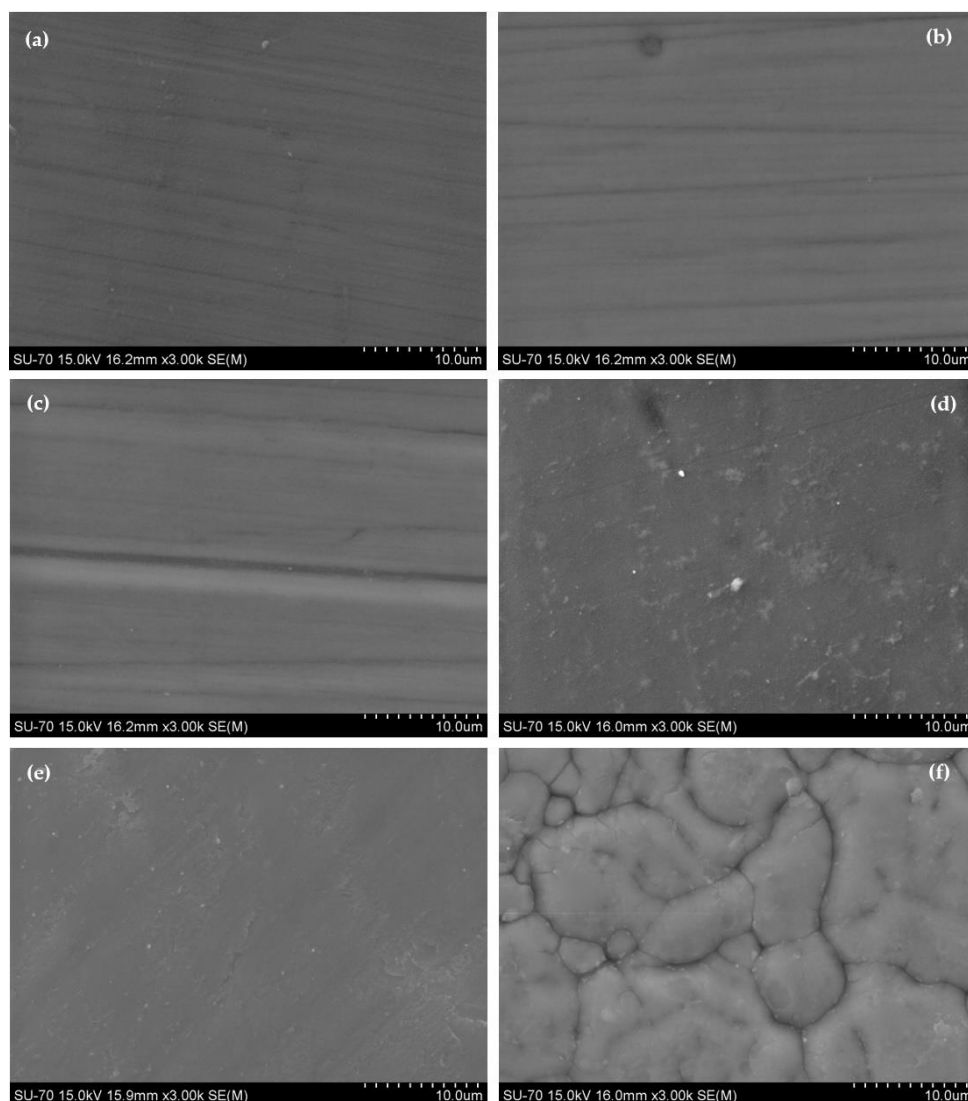


Figura 4. 20 - Imagens da superfície das peças revestidas com TiC: P4 (a), P(F3) (b), P(HT1) (c), P(H3) (d), P(HT3) (e), P(PT2) (f).

Examinando agora os valores da Tabela 4. 4, relativos às peças de filme TiC, estes são consistentes com as conclusões mencionadas anteriormente sobre a superfície das mesmas. Verifica-se, então, uma pequena diminuição na quantidade de titânio presente naquelas que foram as amostras que sofreram algum desgaste, nomeadamente P(H3), P(HT3) e P(PT2), sendo, contudo, valores percentuais mais constantes. Com estes resultados confirma-se ainda que, este revestimento contém uma elevada percentagem de carbono, que se

manteve praticamente constante em todos os ensaios realizados. Neste caso seria de esperar teores de carbono elevados, pois a tonalidade de preto, ou qualquer outra cor escura que se pretenda obter recorrendo ao PVD, é conseguida através do aumento do teor de carbono na deposição.

Tabela 4. 4 - Análise da superfície das amostras com filme TiC: quantificação dos elementos (% at.).

Elemento	% at. em cada amostra					
	P4	P(F3)	P(HT1)	P(H3)	P(HT3)	P(PT2)
Sódio (Na)	0,02	1,92	0,29	0,41	1,53	3,14
Silício (Si)	0,01	0,02	0,02	0,02	0,01	0,04
Titânio (Ti)	12,72	13,42	10,67	11,30	11,71	9,92
Crómio (Cr)	0,07	0,09	0,03	0,06	0,11	0,05
Ferro (Fe)	0,39	0,26	0,18	0,37	0,43	0,34
Níquel (Ni)	0,03	0,02	-	-	0,04	-
Molibdénio (Mo)	-	-	-	0,02	0,02	-
Oxigénio (O)	33,76	34,66	33,06	34,51	34,52	33,03
Carbono (C)	53,00	49,60	55,75	53,30	51,63	53,49

A identificação e quantificação dos elementos que constituem as peças é de facto importante, pois permite estudar de que forma estes foram afectados pelo tratamento ao qual foram sujeitos. Porém, existe uma outra forma de estudar esta questão e que é também, de igual importância analisar os seus resultados. Trata-se do mapeamento realizado ao corte transversal das amostras, que por um lado permite observar a espessura do filme e por outro, a distribuição, neste caso, de titânio no mesmo, tal como ilustrado na Figura 4. 21 para algumas das peças representativas. Os restantes resultados encontram-se no Anexo VII. Em primeiro lugar reafirma-se que o filme de TiC é de uma maior consistência e espessura, mostrando que de ensaio para ensaio esta não sofre alterações tão significativas quanto a do filme de TiCN, Tabela 4. 5.

Tabela 4. 5 - Registo das espessuras (μm) dos filmes de cada uma das amostras analisadas em SEM.

Amostra	Espessura (μm)	Amostra	Espessura (μm)
C4	2,6	P4	3,1
C(F3)	2,5	P(F3)	3,0
C(HT1)	0,8	P(HT1)	2,1
C(H3)	1,7	P(H3)	1,7
C(HT3)	0,5	P(HT3)	2,1
C(PT1)	2,4	P(PT2)	2,9

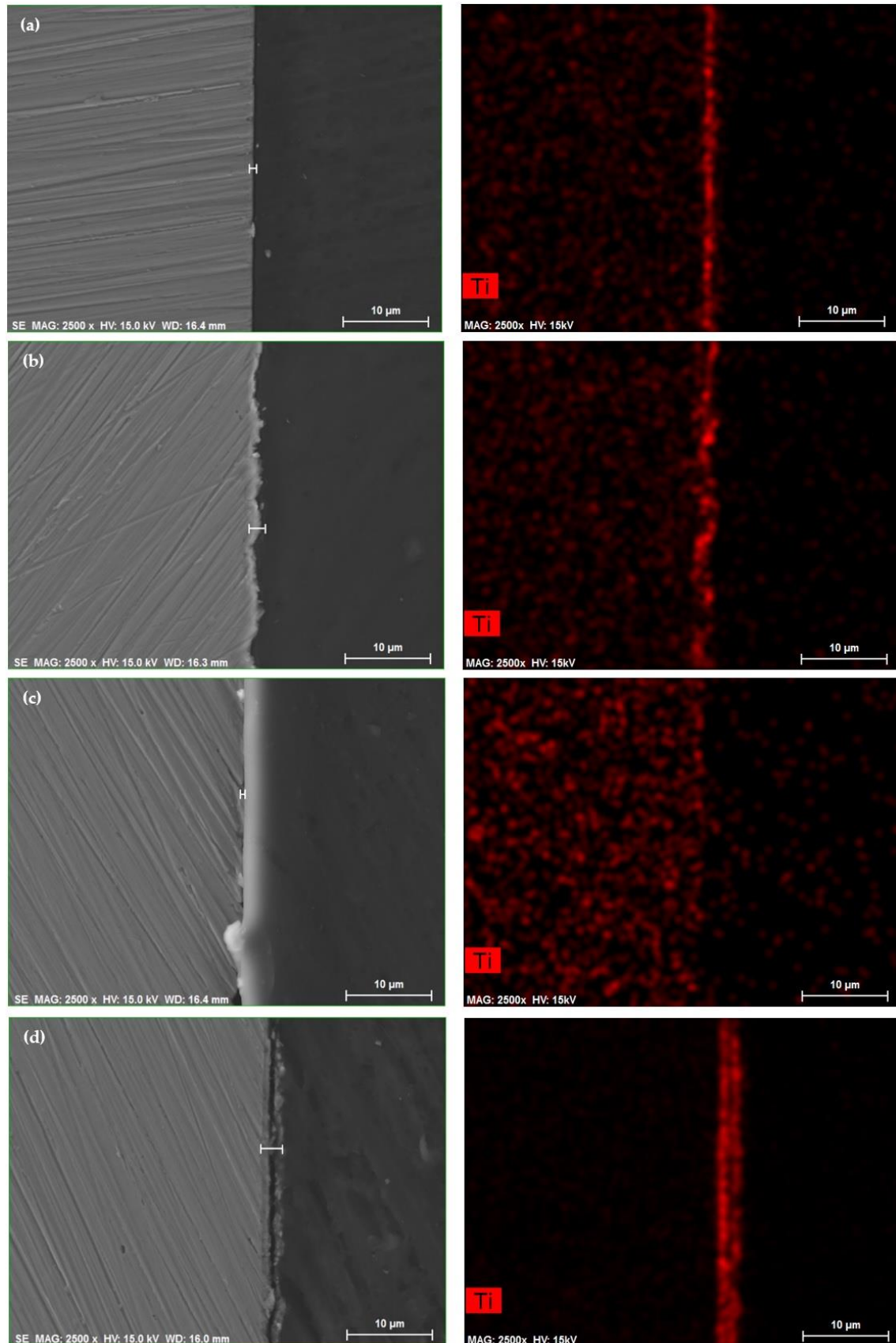


Figura 4. 21 - Análise ao corte transversal das peças com filme TiCN: estudo da espessura do filme de revestimento e distribuição de titânio no mesmo. C(HT1) (a); C(H3) (b); C(HT3) (c); C(PT1) (d).

4.5.3 Difração de raios-X (XRD)

Novamente, para esta técnica foram escolhidas as amostras provenientes quer dos casos mais extremos em termos de desgaste, quer os casos que permitem uma comparação, sendo estes últimos a situação apenas em água e com o detergente comercial em solução aquosa. Para este estudo, deve-se mencionar igualmente que, as peças não sofreram qualquer corte ou preparação, tendo sido analisada toda a sua superfície.

Os difratogramas obtidos permitem corroborar a informação já conhecida sobre a caracterização destas amostras, pelo menos no que diz respeito ao filme de TiCN. As peças cujo teor de titânio é particularmente reduzido, isto é, as denominadas C(HT) (peróxido de hidrogénio e tripolifosfato de sódio), não apresentam, ou não é possível detetar as camadas de TiC e TiN constituintes do filme. Porém, existe a identificação de duas estruturas cristalinas correspondentes a $TiFe_2$ (ferro-titânio), que possivelmente está associado à primeira camada de titânio que é depositada no substrato, Figura 4. 22. Os picos mais evidentes no difratograma remetem para a liga de aço inoxidável, $FeCr_{0,29}Ni_{0,6}C_{0,06}$, que constitui o substrato.

Através da análise das restantes peças revestidas com o filme de TiCN, Figura 4. 23, é possível identificar os picos característicos das fases TiC e TiN do revestimento. Ainda que, na peça C(H3), que possui um desgaste bastante notório como referido, é possível constatar uma menor intensidade dos picos, sendo isto concordante com o ataque químico que sofreu o seu revestimento.

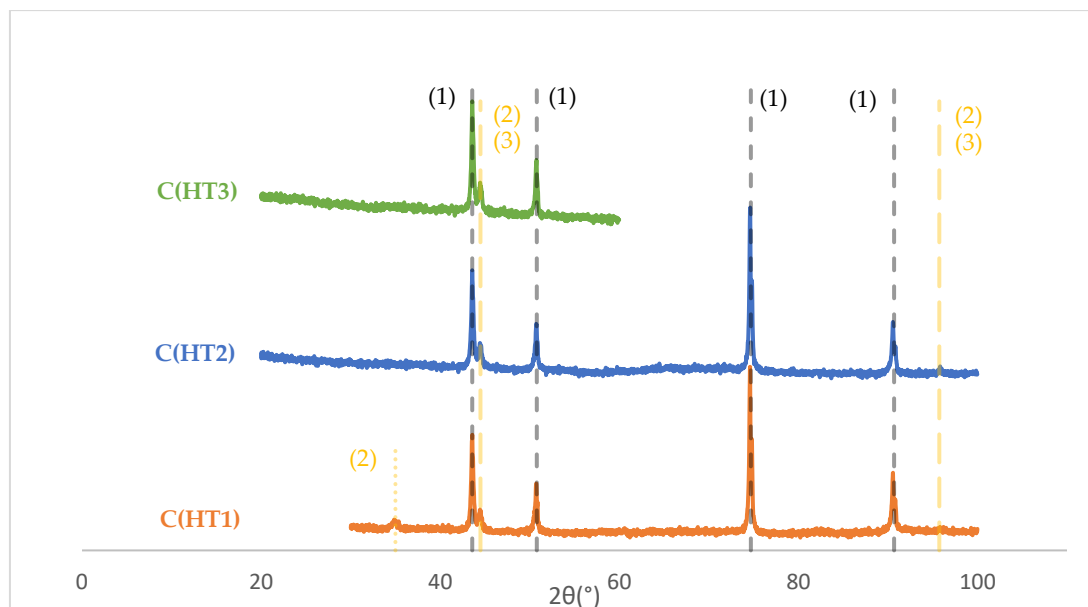


Figura 4. 22 - Difratograma das peças revestidas com filme TiCN: pico característico de $FeCr_{0,29}Ni_{0,6}C_{0,06}$ (1), $TiFe_2$ estrutura cristalina hexagonal (2), e $TiFe_2$ estrutura cristalina cúbica (3).

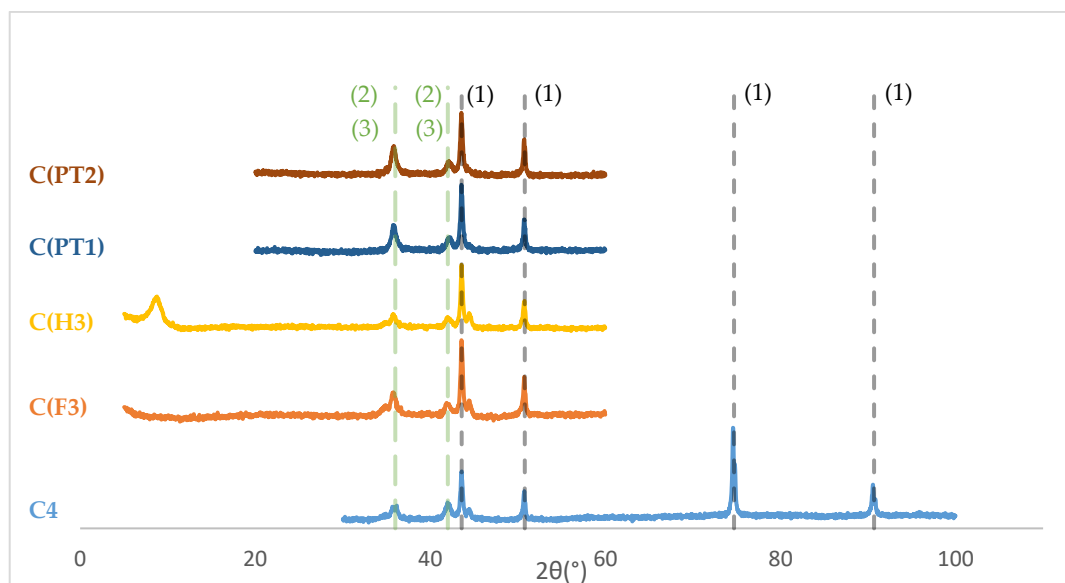


Figura 4. 23 – Difratoograma das peças revestidas com filme TiCN: pico característico de $\text{FeCr}_{0,29}\text{Ni}_{0,6}\text{C}_{0,06}$ (1), TiN (2) e TiC (3).

Relativamente às análises por difração de raios-X das amostras de filme TiC, Figura 4. 24, este não foi detetado, apenas estão presentes no difratograma os picos relativos ao aço do substrato, bem como o de dióxido de titânio. Esta questão pode ser resultado da penetração do oxigénio, dando lugar à formação de uma camada de óxido densa. Existem diversos estudos sobre este assunto, pois a questão da oxidação é importante para este tipo de materiais utilizados em revestimentos, uma vez que o seu papel será o de proteger o substrato no qual se aplica. Esses mesmos estudos mencionam a formação de dióxido de titânio e de dióxido de carbono quando o TiC reage com o oxigénio, ocorrendo a formação de um composto intermédio TiC-TiO .⁴⁰

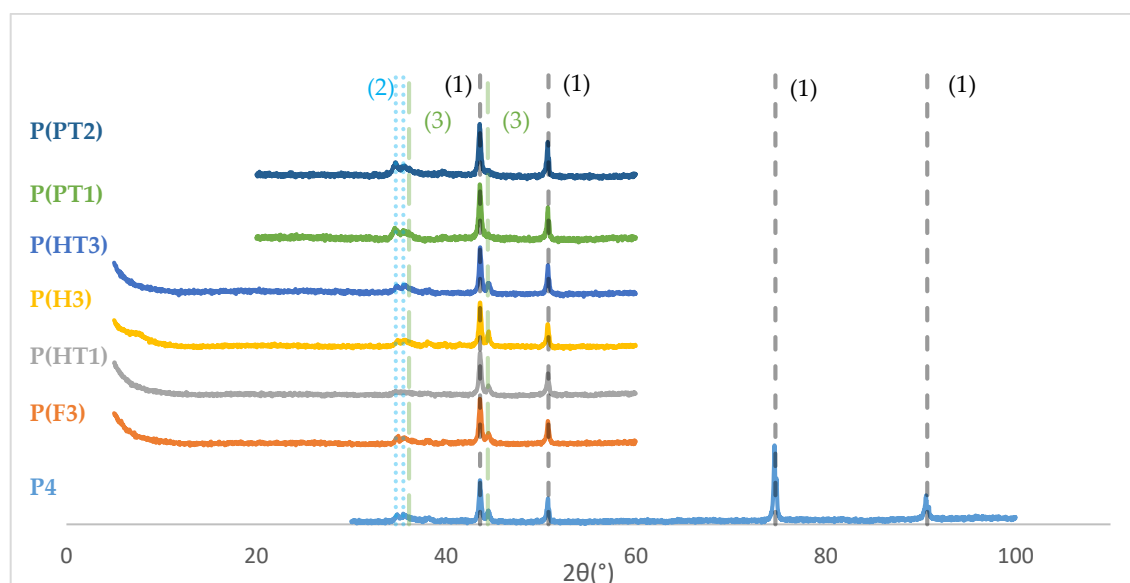


Figura 4. 24 - Difratoograma das peças revestidas com filme TiC: pico característico de $\text{FeCr}_{0,29}\text{Ni}_{0,6}\text{C}_{0,06}$ (1), pico de óxido de ferro, Fe_3O_4 , (2) e dióxido de titânio (3).

4.6 Proposta de mecanismos de degradação

Considerando o conjunto de resultados obtidos para os dois tipos de revestimentos sob condições de lavagem distintas, neste subcapítulo esses resultados são correlacionados de modo a estabelecer uma proposta de mecanismo de degradação.

A degradação do filme de TiCN foi mais evidente em alguns dos casos testados, sendo este facto comprovado pelos resultados obtidos por cada um dos métodos utilizados para a caracterização da superfície das amostras. São estes casos, o teste laboratorial realizado a 25°C com a solução aquosa de peróxido de hidrogénio e tripolifosfato de sódio, e os ensaios em que a temperatura foi de 60°C e as soluções utilizadas foram a solução aquosa de peróxido de hidrogénio, a de peróxido de hidrogénio e tripolifosfato de sódio e a deste último com percarbonato de sódio.

Entre os vários casos enunciados, os resultados obtidos são distintos. Por exemplo, a amostra sujeita apenas a teste com peróxido de hidrogénio, C(H3), foi a que registou uma diferença de cor superior, com um ΔE na ordem de 38. Apesar do teor em titânio não ser particularmente reduzido, o resultado proveniente do estudo por EDS a amostra apresentou uma diminuição mais significativa de carbono (13,07%) e uma maior presença de oxigénio (40,91%). Este resultado é coerente com o mecanismo de oxidação do filme de TiCN, o qual, de acordo com a literatura, envolve a substituição de carbono por oxigénio, formando o dióxido de titânio.³⁹ Assim, este facto permite justificar a elevada percentagem de oxigénio presente na amostra e consequente diminuição de teor de carbono. Apesar de se verificar uma menor presença de titânio, este não é o caso mais extremo de destacamento deste elemento, 38,49%.

Por outro lado, as peças resultantes dos testes laboratoriais com H_2O_2 e $Na_5P_3O_{10}$, em ambas as temperaturas, são as que exibem um menor teor de titânio nas suas superfícies. São também estas amostras que quando analisados os seus difratogramas de XRD, não possuem picos associados às fases de TiN ou TiC. Estes testes laboratoriais apresentam, assim, o pior caso de destacamento do filme de TiCN, quer a 25°C, quer a 60°C. Através da análise visual, registou-se um desgaste mais acelerado do revestimento a 25°C, o que está de acordo com a previsão da decomposição do peróxido de hidrogénio. Isto é, a 60°C prevê-se que uma maior decomposição deste reagente⁴¹, não estando, por isso, disponível para oxidar o filme.

Relativamente à amostra C(PT1), esta diz respeito a uma situação mais realista em que os componentes presentes em solução ($2Na_2CO_3 \cdot 3H_2O_2 + Na_5P_3O_{10}$) são aqueles que pertencem à composição do detergente. A ação em termos de destacamento quer de titânio quer do carbono não é tão evidente como nos casos anteriores, tendo sido obtidos valores de 57,12% e de 22,98%, respetivamente. Através dos resultados de EDS foi ainda verificada a presença de oxigénio, com uma percentagem de cerca de um quarto em relação à amostra

C(H3). Apesar do difratograma indicar ainda a presença das fases de TiN e TiC nesta amostra, o ataque químico a esta peça é corroborado pelo estudo recorrendo às coordenadas CIELAB, uma vez que o valor de ΔE é cerca de 36.

Analisando os componentes utilizados nestas soluções, sabe-se que estão presentes dois agentes oxidantes, H_2O_2 e $2Na_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$, e um agente adjuvante, $Na_5P_3O_{10}$. O efeito visualizado quando se combina o primeiro oxidante com o composto adjuvante é mais expressivo do que o obtido quando se utiliza a combinação que inclui o segundo oxidante. Interessa, então, comparar em termos de poder oxidante estes dois compostos. Para tal foram preparadas duas soluções com a mesma concentração das utilizadas nos testes laboratoriais para posterior medição de potencial, a 25°C. A solução aquosa de percarbonato de sódio possui um potencial de 0,212 V (pH=11,03) enquanto que a solução de peróxido de hidrogénio tem um potencial de 0,526 V (pH=5,75), em relação ao eléctrodo de referência de hidrogénio (H^+/H_2). Conclui-se então, que a solução de H_2O_2 exibe um potencial de oxidação superior, sendo coerente com os resultados da amostra C(H3).

Por outro lado, a utilização de apenas peróxido de hidrogénio em solução não representa o pior caso de destacamento do filme de TiCN. O caso mais extremo acontece quando é adicionado o tripolifosfato de sódio. Esta questão pode ser justificada pelo facto de que este agente adjuvante em particular ser do tipo sequestrante, o que significa que a sua função é a de formar complexos estáveis com iões em solução, para que estes deixem de estar disponíveis para reagir.²⁰ No caso mais concreto em estudo, verificou-se a formação de um precipitado na solução de lavagem que após evaporação da solução, foi analisado por XRD. Através do difratograma resultante, constatou-se que este precipitado resulta da combinação do tripolifosfato de sódio com titânio, $TiNaH(PO_4)_2$. Este composto formou-se igualmente no teste laboratorial com a solução aquosa de $2Na_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$ e $Na_5P_3O_{10}$. Com isto é possível verificar que apesar do poder oxidante do percarbonato de sódio ser inferior, o ataque ao filme de TiCN é semelhante ao do peróxido de hidrogénio, contudo não tão agressivo.

Uma vez que se verifica a presença deste precipitado contendo titânio, comprova-se o seu destacamento da amostra para solução. Não tendo sido possível obter resultados com o método espectrofotométrico utilizado, sugere-se a aplicação de outro método adaptado para identificação e semiquantificação de, por exemplo, TiO_2 , tal como relata El-Sheikh *et al.* Este método desenvolvido envolve um procedimento de digestão assistida por micro-ondas e posterior determinação de dióxido de titânio, recorrendo a espectrofotometria.⁴²

No que diz respeito aos testes laboratoriais realizados com o *Finish*®, observou-se que este detergente não produziu desgaste nos revestimentos comparativamente com os ensaios realizados com os compostos em separado. Estas diferenças podem ser justificadas pela complexidade do detergente. A composição do detergente não se resume apenas ao agente oxidante e ao adjuvante utilizados, existindo outros compostos como os tensioactivos e as enzimas. A interação destes compostos com os agentes enunciados pode estar na

base para tal discrepância de resultados. Isto porque, é desconhecido o efeito que estes compostos podem ter sob a ação, principalmente, do oxidante, podendo retardar o ataque químico à superfície dos revestimentos das peças.

Capítulo 5

Conclusões e Trabalho futuro

Neste ultimo capítulo são apresentadas as conclusões mais relevantes para o trabalho desta dissertação que se dá por terminado, complementando ainda com sugestões de possíveis tarefas e metodologias para trabalho futuro.

5.1 Conclusões

O objetivo deste trabalho de dissertação prendia-se com o estudo do desgaste nos filmes de revestimento de carbonitreto de titânio utilizado nas peças de cutelaria da Prirev. Numa primeira abordagem, foi efetuado um estudo cuidadoso, para compreender as diferenças entre as duas técnicas de deposição em causa, PVD por arco catódico e por *sputtering*, e de que modo essas diferenças podem influenciar a resistência dos filmes. Com o intuito de estudar com maior detalhe as características destes filmes, foram analisados por SEM/EDS um exemplar de cada tipo de revestimento. Deste estudo conclui-se o filme de TiCN revela porosidade, enquanto que o de TiC é bastante denso e uniforme.

Numa segunda etapa, e porque o tema de trabalho se foca essencialmente nos resultados observados após várias lavagens das peças em máquinas de lavar loiça, foi feita uma comparação direta entre a composição do detergente que não degrada os filmes versus o que provoca alterações nos mesmos. Após esta análise, foram realizados os ensaios experimentais, em que se pretendia simular as lavagens típicas de uma máquina, tendo sido utilizadas chapas revestidas com os filmes em estudo.

Posteriormente, procedeu-se à caracterização das amostras e das respectivas soluções de lavagem. No que diz respeito à utilização do detergente comercial, não foram detetadas por SEM/EDS ou XRD alterações significativas nos revestimentos, como acontece nas lavagens realizadas na Prirev. Esta questão deve-se ao facto de que, numa situação real é colocada uma pastilha de detergente nova a cada ciclo de lavagem, enquanto que nos testes realizados a solução de lavagem foi trocada apenas uma vez, resultando no equivalente de

duas pastilhas em 96h. Ora, quanto maior o número de vezes ao qual as peças são submetidas a uma solução com maior poder oxidante, maior será o desgaste produzido no seu revestimento.

Os resultados com maior impacto visual foram obtidos utilizando os componentes da formulação do detergente isoladamente. Focando mais concretamente no filme de TiCN, foram observados sinais claros de desgaste mesmo a 25°C. A esta temperatura e utilizando H_2O_2 em solução aquosa, determinou-se que este estaria numa concentração de 0,143 mmol/L de titânio. As restantes soluções foram igualmente submetidas a análise, porém não foi possível confirmar a presença de titânio. Uma vez que o desgaste era evidente, e admitindo que se o titânio está a ser removido do filme estará a ser dissolvido em solução, foi analisada uma solução de TiO_2 . Constatou-se que, se o titânio estiver sobre esta forma não é possível a sua determinação.

A formação de precipitados nas simulações em que foram utilizadas as combinações de solução de H_2O_2 com $Na_5P_3O_{10}$ e $2Na_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$ com $Na_5P_3O_{10}$ permitem corroborar o destacamento de titânio e consequente presença em solução. Estes precipitados foram cuidadosamente separados e analisados por XRD, onde se determinou a presença de uma combinação de compostos, sendo eles o tetrafosfato de sódio decahidratado, o metafosfato de sódio e o hidrogênio fosfato de sódio-titânio. Este último não só confirma a hipótese de que o titânio se liga aos compostos em solução, como ainda, tendo sido formado na segunda solução em que as amostras foram mergulhadas, confirma o aumento do ataque químico ao revestimento quando a peça é colocada em solução fresca, com maior poder oxidante.

Ainda que a primeira causa apontada para este desgaste fosse o teor de agente de branqueamento presente no detergente, a situação mais extrema ocorre quando este é dissolvido conjuntamente com o agente adjuvante à base de fosfatos, o $Na_5P_3O_{10}$. De facto, apesar de se constatar que o peróxido de hidrogénio é muito agressivo para ambos os filmes, o estudo realizado por SEM/EDS do filme de TiCN lavado com ambos os reagentes verifica que a redução em percentagem atómica de titânio é significativamente superior, passando de 38,49±4,45% apenas com H_2O_2 para 0,22±0,11% com H_2O_2 e $Na_5P_3O_{10}$. É igualmente visível esta diferença nos difratogramas destas amostras. Na primeira situação é ainda detetável por XRD a presença das fases de TiN e TiC, em detrimento da última situação, onde apenas se verificam os picos característicos do aço inoxidável. Este resultado vai de encontro ao resultado anteriormente discutido. Comprova-se a acção do agente oxidante no filme, mas a adição de um agente adjuvante, agrava o desgaste, ligando-se ao titânio presente em solução e formando o precipitado que foi analisado.

Em suma, um filme mais poroso como o de TiCN permite uma maior penetração de oxigénio, aumentando a degradação do revestimento. Esta questão é agravada com a presença de certos reagentes nos detergentes, tais como agentes oxidantes fortes, como o peróxido de hidrogénio, e de agentes adjuvantes à base de fosfatos.

5.2 Trabalho futuro

Numa perspectiva de continuação do trabalho, existem algumas sugestões que podem ser consideradas.

- No que diz respeito à produção industrial e de produção dos filmes de revestimento, propõe-se a utilização da técnica de *sputtering* para os filmes de tom cobre. Assim, poder-se-ia verificar se o método de deposição e o material utilizado, TiCN, constituem parte do problema, tal como evidenciado no Diagrama de Causa-Efeito apresentado. Por outro lado, e porque esta alteração se pode verificar apenas a longo prazo, sugere-se que a Prirev aconselhe os seus clientes a optar por um detergente livre de fosfatos.
- Com o objetivo de corroborar algumas suposições aqui colocadas, propõe-se a aplicação de um método espectrofotométrico adequado para identificação e quantificação do dióxido de titânio em solução.
- Coloca-se ainda a hipótese de repetição dos ensaios em que se verificou uma modificação mais repentina na superfície dos filmes, no momento da troca de solução de lavagem. Esta repetição tem o intuito de confirmar que a evolução no desgaste se deve à amostra estar a ser imersa numa solução que, neste momento em particular, possui um maior poder oxidante.
- Sugere-se também a repetição dos testes laboratoriais utilizando água proveniente da canalização, numa perspectiva de avaliar se a interação do $Na_5P_3O_{10}$ com o titânio é igual estando presente em solução outros iões como o magnésio ou o cálcio.
- Propõe-se o traçado das curvas de polarização para o estudo da corrosão das amostras revestidas.
- E, por fim, uma vez que os precipitados apenas foram analisados por difração de raios-X, sugere-se que sejam estudados igualmente por SEM acoplado por EDS, para que sejam identificados os elementos presentes no mesmo.

Referências

1. Prirev. Prirev - Engenharia de Superfícies. Disponível em <http://www.prirev.com/pt> Acedido a 2016-01-28
2. Hedaiatmofidi, H., Aghdam, A. S. R., Ahangarani, S. & Bozorg, M. Deposition of Titanium Layer on Steel Substrate Using PECVD Method: A Parametric Study. *Mater. Sci. Appl.* **5**, 140–148 (2014).
3. Lackner, J. M., Waldhauser, W. & Ebner, R. Large-area high-rate pulsed laser deposition of smooth TiC_xN_{1-x} coatings at room temperature - Mechanical and tribological properties. *Surf. Coatings Technol.* **188–189**, 519–524 (2004).
4. Antunes, R. A., Rodas, A. C. D., Lima, N. B., Higa, O. Z. & Costa, I. Study of the corrosion resistance and in vitro biocompatibility of PVD TiCN-coated AISI 316L austenitic stainless steel for orthopedic applications. *Surf. Coatings Technol.* **205**, 2074–2081 (2010).
5. Sproul, W. D. Physical vapor deposition tool coatings. *Surf. Coatings Technol.* **81**, 1–7 (1996).
6. Guu, Y. Y., Fin, J. & Ai, C. The tribological characteristics of titanium carbonitride coatings prepared by cathodic-arc ion plating technique. *Thin Solid Films* **287**, 16–24 (1996).
7. Li, G. & Xia, L. F. Structural characterization of TiC x films prepared by plasma based ion implantation. *Thin Solid Films* **396**, 16–22 (2001).
8. Hosseinejad, M. T., Ghorannevis, Z., Ghorannevis, M., Soltanveisi, M. & Shirazi, M. Preparation of titanium carbide thin film using plasma focus device. *J. Fusion Energy* **30**, 516–522 (2011).
9. Ait Djafer, A. Z., Saoula, N., Madaoui, N. & Zerizer, A. Deposition and characterization of titanium carbide thin films by magnetron sputtering using Ti and TiC targets. *Appl. Surf. Sci.* **312**, 57–62 (2014).
10. Gulbinski, W., Mathur, S., Shen, H. & Suszko, T. Evaluation of phase, composition, microstructure and properties in TiC/a-C:H thin films deposited by magnetron sputtering. *Appl. Surf. Sci.* **239**, 302–310 (2005).
11. Vetter, J. Vacuum arc coatings for tools: potential and application. *Surf. coatings Technol.* **77**, 719–724 (1995).
12. Sanchette, F., Ducros, C., Schmitt, T., Steyer, P. & Billard, A. Nanostructured hard coatings deposited by cathodic arc deposition: From concepts to applications. *Surf. Coatings Technol.* **205**, 5444–5453 (2011).
13. Compton, K. T. The Electric Arc. *Trans. Am. Inst. Electr. Eng.* **Volume:XLV**, 868–883 (1927).
14. H. S. Randhawa and J. M. Buske. Physical vapor deposition dual coating process. (1993).
15. Martin, P. M. Filtered Cathodic Arc Deposition. *Vac. Technol. Coat.* 3–5
16. Raman, K. H. T., Kiran, R. N., Ramamurty, U. & Rao, G. M. Structure and mechanical properties of Ti C films deposited using combination of pulsed DC and normal DC magnetron co-sputtering. *Appl. Surf. Sci.* **258**, 8629–8635 (2012).
17. Fernandes, A. C., Cunha, L., Moura, C., Vaz, F. & Carvalho, P. The effect of bombarding conditions on the properties of multifunctional Ti–C–O thin films grown by magnetron sputtering. *Surf. coatings Technol.* **202**, 946–951 (2007).
18. Plummer, J. D., Deal, M. & Griffin, P. D. *Silicon VLSI Technology: Fundamentals, Practice, and Modeling*. (2001).
19. Rigaku Mechatronics Co., Ltd. Disponível em <http://en.rigaku-mechatronics.com/case/sputtering-systems.html> Acedido a 2016-04-12
20. Cleanright. Disponível em http://pt.cleanright.eu/index.php?option=com_content&task=pdf&Itemid=2138. Acedido a 2016-

- 02-11
21. A. C. Institute. For Better Living. *Disponível em* http://www.cleaninginstitute.org/clean_living/soaps__detergents_manufacturing.aspx Acedido a 2016-04-13
 22. Gonçalves, M. de L. S. S. *Métodos Instrumentais para Análise de Soluções*. (Fundação Calouste Gulbenkian, 1996).
 23. Pourbaix, M., Schmets, J. & Van Muylder, J. in *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions* (1974).
 24. Pereira, Z. L. ; Requeijo, J. G. *Qualidade: Planeamento e Controlo Estatístico de Processos*. (Prefácio, 2008).
 25. Rosa, M. J., Moura e Sá, P. & S. Sarrico, C. *Qualidade em Ação*. (Sílabo, 2014).
 26. Instrument, N. M. R. United States Patent: Hydrogen peroxide pickling of stainless steel. (1991).
 27. Reckitt Benckiser. Finish Powerball Quantum Max - Safety Data Sheet. 1–8 (2012).
 28. Diversey. Sun All in 1 tablets - Safety Data Sheet. 1–5 (2012).
 29. Du, X., Xu, Y., Qin, L., Lu, X. & Liu, Q. Simple and Rapid Spectrophotometric Determination of Titanium on Etched Aluminum Foils. *Am. J. Anal. Chem.* **5**, 149–156 (2014).
 30. Chen, C. C., Chen, J. H., Chao, C. G. & Say, W. C. Electrochemical characteristics of surface of titanium formed by electrolytic polishing and anodizing. *J. Mater. Sci.* **40**, 4053–4059 (2005).
 31. Canevarolo Jr, S. V. & Gonçalves, M. do C. in *Técnicas de Caracterização de Polímeros* 165–177 (Artliber Editora Ltda., 2007).
 32. Canevarolo Jr, S. V. & Neto, R. in *Técnicas de Caracterização de Polímeros* 41–60 (Artliber Editora Ltda., 2007).
 33. Mokrzycki, W. S. & Tatol, M. Colour difference dE- A survey. *Mach. Graph. Vis.* **20**, 383–411 (2011).
 34. Blum, P. *Reflectance Spectrophotometry and Colorimetry*. ODP PP Handbook (1997).
 35. ASTM International. Standard Practice for Calculation of Color Tolerances and Color Differences from Instrumentally Measured Color Coordinates 1. *Distribution* **1**, 1–10 (2008).
 36. Mühlebach, J., Müller, K. & Schwarzenbach, G. The Peroxo Complexes of Titanium. *Inorg. Chem.* **9**, (1970).
 37. Lewis, D. The Absorption Spectrum of the Titanium (IV) –Hydrogen Peroxide Complex. **5354**, 1145–1146 (1958).
 38. Roberge, P. R. *Corrosion Engineering: Principles and Practice*. (2008).
 39. Monteverde, F. & Bellosi, A. Oxidation behavior of titanium carbonitride based materials. *Corros. Sci.* **44**, 1967–1982 (2002).
 40. Baillet, J., Gavarini, S., Millard-Pinard, N., Garnier, V. & Peaucelle, C. Influence of grain size and microstructure on oxidation rate and mechanism in sintered titanium carbide under high temperature and low oxygen partial pressure. *J. Eur. Ceram. Soc.* **36**, 3099–3111 (2016).
 41. Deveci, H. & Yazici, E. Y. Factors Affecting Decomposition of Hydrogen Peroxide. (2010). doi:10.13140/RG.2.1.1530.0648
 42. El-Sheikh, A. H. & Sweileh, J. A. A rapid and simple microwave-assisted digestion procedure for spectrophotometric determination of titanium dioxide photocatalyst on activated carbon. *Talanta* **71**, 1867–1872 (2007).

Anexos

Anexo I - Preparação das soluções de lavagem

Por forma a ser possível de determinar quais as quantidades de reagentes necessárias para a realização dos ensaios, foram requeridos alguns cálculos que se baseiam essencialmente em proporções.

Através de um estudo realizado sobre o funcionamento normal de uma máquina de lavar loiça, foi possível concluir que estas requerem a utilização de uma média de 9 litros de água em cada ciclo de lavagem. Esta referida quantidade de água é dividida, de igual forma, em três etapas essenciais: uma pré-lavagem inicial constituída apenas pela água, a lavagem propriamente dita em que o detergente já se encontra dissolvido, e por fim, uma ultima passagem de água para remoção desta solução. Com este estudo retira-se a informação de que é, aproximadamente, um volume de 3 litros que se encontra em contato com a pastilha de detergente durante a lavagem, permitindo a sua dissolução. Ora, tendo consciência de que, para as simulações são utilizados balões de Erlenmeyer com uma capacidade de 100 mL, a determinação das quantidades necessárias para cada um dos ensaios torna-se simples através de um cálculo envolvendo proporções, como mencionado anteriormente.

A composição do detergente comercial que será analisado, Tabela 2. 1, encontra-se em percentagem mássica, apresentando um intervalo para cada um dos compostos presentes. Para o estudo aqui efetuado, é tido em conta o valor máximo deste intervalo, por uma questão simples de visualizar o que realmente acontece quando submetidas as amostras revestidas pelos filmes de TiCN e TiC a condições extremas. Como informação adicional sabe-se ainda que uma pastilha de detergente apresenta uma massa entre 15 a 20g.²⁷ Com isto, facilmente é determinada a massa de cada um dos reagentes através da aplicação da equação que se segue.

$$m_i = m_p \times \%(m/m)_i \quad \text{I. 1}$$

Em que m_i representa a massa do composto do qual se pretende calcular a massa presente na pastilha (g), m_p a massa da própria pastilha de detergente *Finish*® (g) e $\%(m/m)_i$ a percentagem mássica do composto em questão presente na composição do detergente.

Através de uma regra de três simples é possível conhecer qual a massa do composto que é necessário para o volume dos ensaios, tendo já obtida a massa que está presente numa lavagem regular numa máquina de lavar.

Apresenta-se de seguida a Tabela I. 1 onde são resumidos todos os resultados obtidos, no que diz respeito aos componentes essenciais para este trabalho, a partir da aplicação descrita anteriormente, equação I.1.

Tabela I. 1 - Percentagem (%m/m) e massa (g) de cada composto presente no detergente Finish Powerball Quantum Max®, e respetiva conversão na massa (g) necessária para os ensaios de simulação.

$m_p = 20 \text{ g}$			
$Composto_i$	%(m/m)	$m_{i,em V=3L} \text{ (g)}$	$m_{i,em V=0,1L} \text{ (g)}$
Tripolifosfato de sódio, $Na_5P_3O_{10}$	60,00	12,00	0,471 ^c
Percarbonato de sódio, $2Na_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$	30,00	6,00	0,200
Peróxido de hidrogénio, H_2O_2	30,00	6,00	0,200
Componente branco	49,87	8,34	0,278
Componente azul	35,51	5,94	0,198
Componente vermelho	14,62	2,45	0,082

Estando o peróxido de hidrogénio no seu estado líquido, aplicando a equação I.2 e sabendo que a densidade (ρ) deste composto é de 1,11 g/mL, é determinado qual o volume (V) exato necessário. Note-se que a este cálculo é preciso adicionar a questão da pureza deste reagente, isto é, tal como mencionado anteriormente, apenas 30% em massa corresponde de facto a H_2O_2 .

$$\rho = \frac{m}{V} \quad \text{I. 2}$$

$$\Leftrightarrow 1,11 = \frac{0,200 \times 0,30}{V} \Leftrightarrow 1,11 = \frac{0,06}{V} \Leftrightarrow V = 0,0545 \text{ mL}$$

De seguida é apresentada a tabela que resume todos os dados relativos às medições de massa de cada um dos reagentes utilizados nos diversos ensaios realizados.

^c Reagente utilizado possui uma pureza de 85% de tripolifosfato de sódio.

Tabela I. 2 - Valores registados de massa (g) e volume (mL) dos reagentes utilizados nos diversos ensaios realizados no decorrer do trabalho laboratorial.

Ensaio: Solução aquosa de peróxido de hidrogénio					
Amostra		$V_{H_2O_2}$ (mL)	Amostra		$V_{H_2O_2}$ (mL)
C(H1)		0,600 ^d	P(H1)		0,600 ^d
C(H2)			P(H2)		
C(H3)			P(H3)		
Ensaio: Solução aquosa de tripolifosfato de sódio					
Amostra		$m_{Na_5P_3O_{10}}$ (g) ± 0, 0001	Amostra		$m_{Na_5P_3O_{10}}$ (g) ± 0, 0001
C(T1)		0,2275 ^e	P(T1)		0,2281 ^e
C(T2)	48h	0,4717	P(T2)	48h	0,4762
	96h	0,4729		96h	0,4701
C(T3)	48h	0,4720	P(T3)	48h	0,4736
	96h	0,4761		96h	0,4723
Ensaio: Solução aquosa de peróxido de hidrogénio e tripolifosfato de sódio					
Amostra		$V_{H_2O_2}$ (mL)		$m_{Na_5P_3O_{10}}$ (g) ± 0, 0001	
C(HT1)	24h	0,600		0,4674	
	48h			0,4759	
C(HT2)	48h			0,4700	
	96h			0,4844	
C(HT3)	48h			0,4841	
	96h			0,4638	
P(HT1)	24h			0,4686	
	48h			0,4710	
P(HT2)	48h			0,4640	
	96h			0,4850	
P(HT3)	48h			0,4801	
	96h			0,4772	

^d Uma vez sendo o volume de peróxido de hidrogénio necessário bastante reduzido, este foi medido e introduzido com o auxílio de uma micropipeta, tornando assim o valor preciso.

^e Neste ensaio em particular, sendo um ensaio planeado apenas para verificar a estabilidade e funcionamento do equipamento e desenrolar dos trabalhos experimentais, foi utilizado o limite mínimo da percentagem de tripolifosfato de sódio presente no detergente (30%).

Tabela I. 3 - Valores registados de massa (g) e volume (mL) dos reagentes utilizados nos diversos ensaios realizados no decorrer do trabalho laboratorial. (continuação).

Ensaio: <i>Detergente Finish Powerball Quantum Max®</i>				
Amostra		$m_{\text{branco}}(\text{g})\pm 0,0001$	$m_{\text{azul}}(\text{g})\pm 0,0001$	$m_{\text{vermelho}}(\text{g})\pm 0,0001$
C(F1)		0,2798	0,1953	0,0831
C(F2)	48h	0,2727	0,2193	0,0833
	96h	0,2731	0,1934	0,0818
C(F3)	48h	0,2790	0,1976	0,0879
	96h	0,2851	0,2091	0,0867
P(F1)		0,2725	0,2084	0,0827
P(F2)	48h	0,2864	0,1995	0,0892
	96h	0,2730	0,1994	0,0863
P(F3)	48h	0,2785	0,1923	0,0857
	96h	0,2800	0,2108	0,0890
Ensaio: Solução aquosa de tripolifosfato de sódio e percarbonato de sódio				
Amostra		$m_{Na_5P_3O_{10}}(\text{g})\pm 0,0001$	$m_{2Na_2CO_3\cdot 3H_2O_2}(\text{g})\pm 0,0001$	
C(PT1)	48h	0,4725	0,2140	
	96h	0,4691	0,2004	
C(PT2)	48h	0,4824	0,2040	
	96h	0,4735	0,2036	
P(PT1)	48h	0,4723	0,2171	
	96h	0,4729	0,2003	
P(PT2)	48h	0,4770	0,2002	
	96h	0,4693	0,2006	

Anexo II - Preparação do método de análise de soluções

De forma a seguir o procedimento descrito no artigo mencionado acima²⁹, é necessário efetuar cálculos que permitam determinar as quantidades requeridas de cada reagente.

1. Solução padrão de ácido nítrico

Sabendo que se pretende a concentração de 7,5 M num volume final de 500,00 mL, e que o reagente de HNO_3 possui as seguintes propriedades: $M_w = 63,01 \text{ g/mol}$; $\rho = 1,51 \text{ g/mL}$; $\text{pureza} = 68\%(m/m)$, recorre-se à equação apresentada imediatamente a seguir.

$$c = \frac{n}{V} \quad \text{II. 1}$$

$$\Leftrightarrow 7,5 = \frac{n}{0,500} \Leftrightarrow n = 3,75 \text{ mol}$$

Ora, a quantidade de uma substância (mol) é definida pela equação II.2, permitindo assim a determinação da massa que é precisa.

$$n = \frac{m}{M_w} \quad \text{II. 2}$$

$$\Leftrightarrow 3,75 = \frac{m}{63,01} \Leftrightarrow m = 236,29 \text{ g}$$

Tendo consciência de que este reagente em questão não é puro, apresentando uma percentagem mássica de 68% em ácido nítrico, requiere-se uma massa superior do mesmo, sendo esta igual a 347,48 g. Estando o HNO_3 em estado líquido, é de facto mais simples determinar qual o volume necessário para esta solução, através da aplicação da equação definida anteriormente, equação I.2.

$$\rho = \frac{m}{V} \Leftrightarrow 1,51 = \frac{347,48}{V} \Leftrightarrow V = 230,12 \text{ mL}$$

2. Solução padrão de peróxido de hidrogénio

Seguindo a mesma linha de raciocínio, tendo em conta os dados relativos ao peróxido de hidrogénio utilizado, obtêm-se os seguintes resultados, para uma solução cujo objetivo de concentração é de 1M:

$$\begin{aligned}
 n &= 0,1 \text{ mol} \\
 m &= 11,34 \text{ g} \\
 V &= 10,22 \text{ mL}
 \end{aligned}$$

3. Soluções de trabalho de titânio (IV)

Por fim, resta apenas demonstrar a estratégia abordada para a preparação das diversas soluções de trabalho de titânio (IV). Tal como sugere Xianfeng Du *et al.* é importante que se mantenha a concentração tanto de ácido nítrico como de peróxido de hidrogénio constante e cada uma das soluções preparadas. Neste mesmo artigo é referido que esta concentração de HNO_3 deve ser preferencialmente mantida num intervalo de 1,125 a 3,750 M, devido a estudos realizados pelos próprios autores. E ainda que, a concentração de H_2O_2 utilizada neste mesmo estudo foi de 0,200 M. É, então, que se recorre à aplicação da equação II.3, de forma a determinar qual a quantidade de cada uma das soluções padrão (a de ácido nítrico, a de peróxido de hidrogénio e a de titânio (IV)) necessária à preparação destas soluções finais de trabalho.

$$c_i V_i = c_f V_f \quad \text{II. 3}$$

$$(c_i V_i)_{HNO_3} = (c_f V_f)_{HNO_3} \Leftrightarrow 7,5 \times V_i = 1,125 \times 0,010$$

$$\Leftrightarrow V_{i_{HNO_3}} = 0,0015 \text{ L} = 1,5 \text{ mL}$$

$$(c_i V_i)_{H_2O_2} = (c_f V_f)_{H_2O_2} \Leftrightarrow 1,00 \times V_i = 0,200 \times 0,010$$

$$\Leftrightarrow V_{i_{H_2O_2}} = 0,002 \text{ L} = 2,0 \text{ mL}$$

Exemplificando para uma das soluções de $Ti(IV)$, repetindo posteriormente para todas as outras, tem-se:

$$(c_i V_i)_{Ti(IV)} = (c_f V_f)_{Ti(IV)} \Leftrightarrow 0,020 \times V_i = 0,003 \times 0,010$$

$$\Leftrightarrow V_{i_{Ti(IV)}} = 0,0015 \text{ L} = 1,5 \text{ mL}$$

É apresentada de seguida a Tabela II. 1, resumindo todos os dados resultantes, que permitiram a preparação deste método de análise.

Tabela II. 1 - Valores de volume (mL) necessário de solução padrão de Ti(IV), solução padrão de HNO_3 e de H_2O_2 e ainda de água para preparação das soluções de trabalho do método de análise em estudo, de concentração final (mM).

$V_{\text{solução Ti(IV)}} (mL)$	$V_{\text{solução HNO}_3} (mL)$	$V_{\text{solução H}_2\text{O}_2} (mL)$	$V_{\text{H}_2\text{O}} (mL)$	$c_{\text{final Ti(IV)}} (mM)$
0,010	1,5	2,0	6,490	0,02
0,025			6,475	0,05
0,040			6,460	0,08
0,050			6,450	0,10
0,100			6,400	0,20
0,250			6,250	0,50
0,400			6,100	0,80
0,500			6,000	1,00
1,000			5,500	2,00
1,500			5,000	3,00

Anexo III- Resultados do estudo realizado às peças de cutelaria

São apresentados de seguida os resultados de SEM/EDS referentes às peças de cutelaria fornecidas inicialmente.

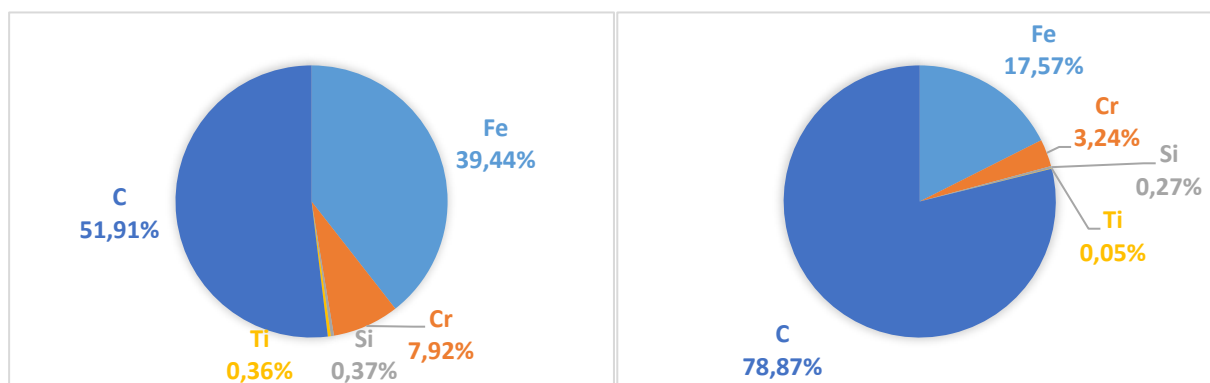


Figura III. 1 - EDS realizado ao corte transversal das peças de cutelaria com filme TiCN (zona do revestimento): em primeiro a quantificação dos elementos (% at.) da colher sem lavagem, seguida da quantificação dos elementos da peça após as lavagens.

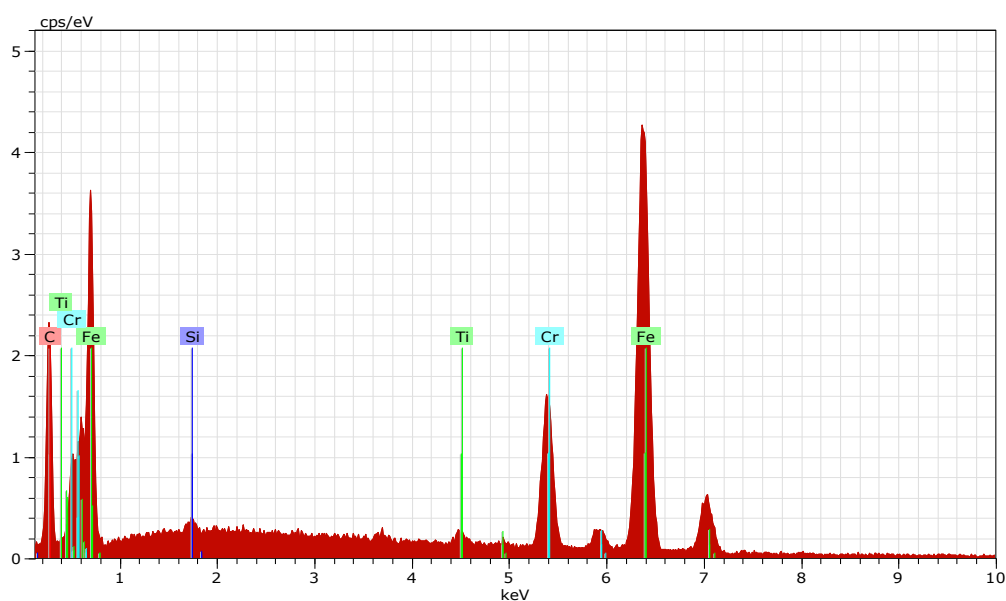


Figura III. 2 - EDS da peça de cutelaria da Prirev com revestimento TiCN e sem lavagem: zona do revestimento.

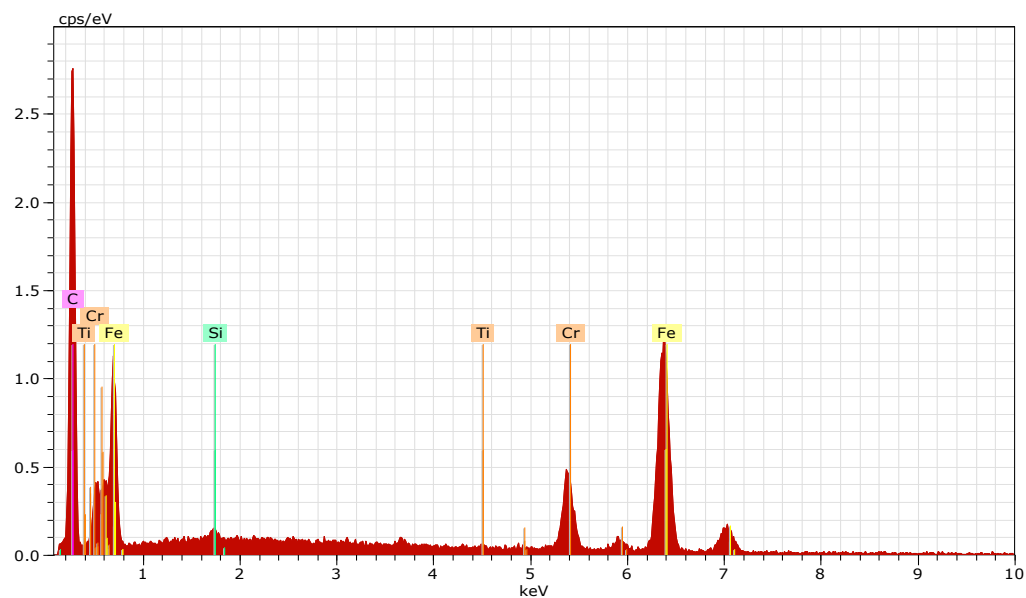


Figura III. 3 - EDS da peça de cutelaria da Prirev com revestimento TiCN e com lavagem: zona do revestimento.

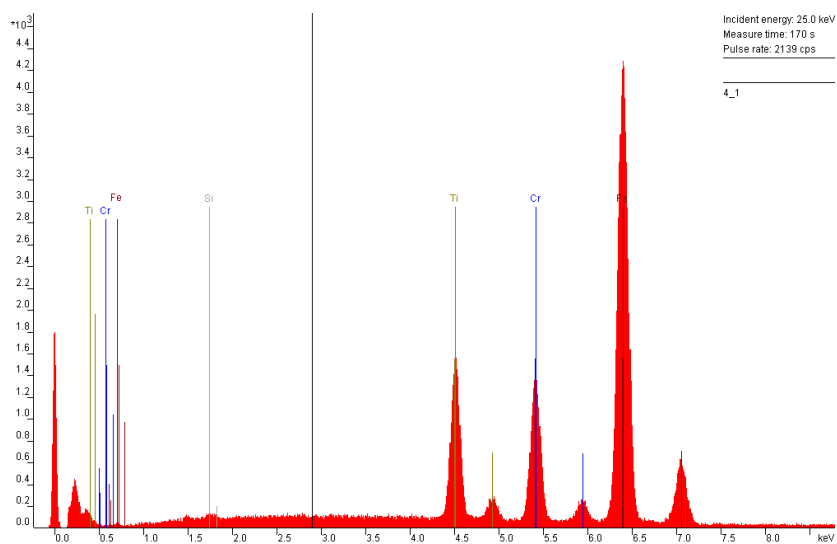


Figura III. 4- EDS da superfície da peça de cutelaria revestida a TiCN sem lavagem.

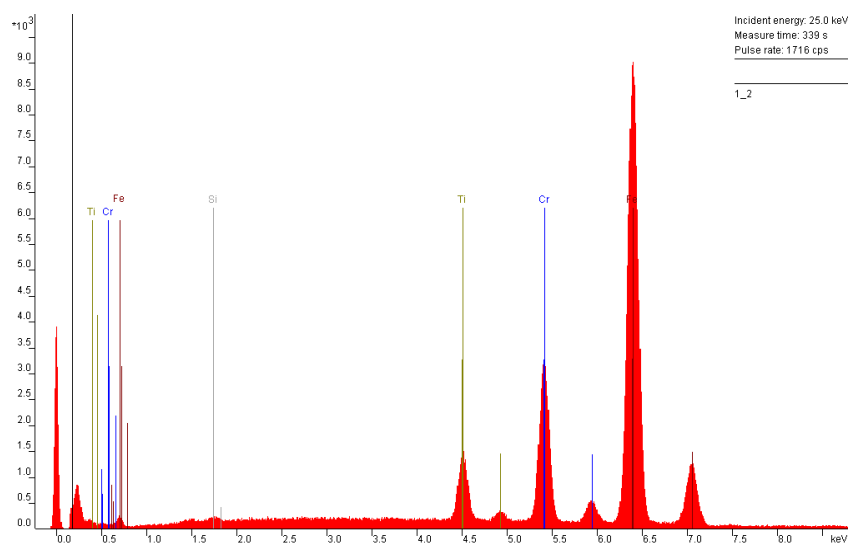


Figura III. 5 - EDS da superfície da peça de cutelaria revestida a TiCN com lavagens.

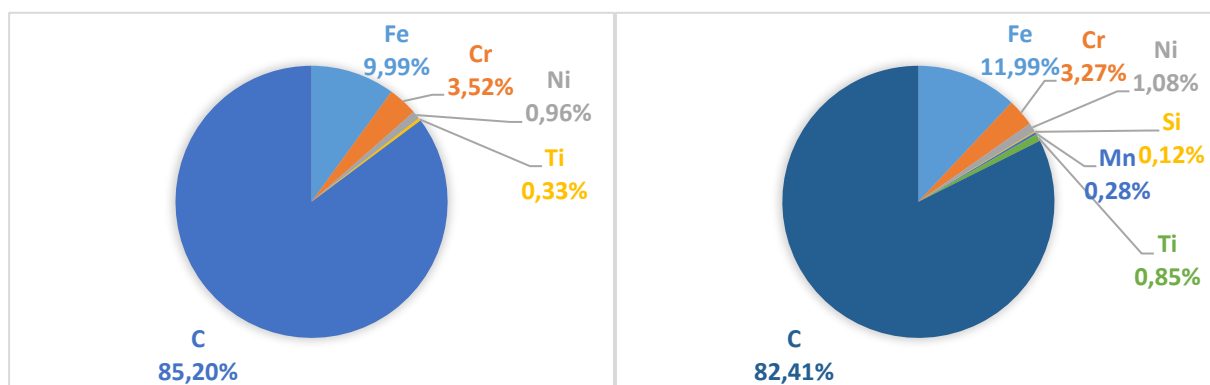


Figura III. 6 - EDS realizado ao corte transversal das peças de cutelaria com filme TiC (zona do revestimento): primeiro a quantificação dos elementos (% at.) da colher sem lavagem, seguida da quantificação dos elementos da peça após as lavagens.

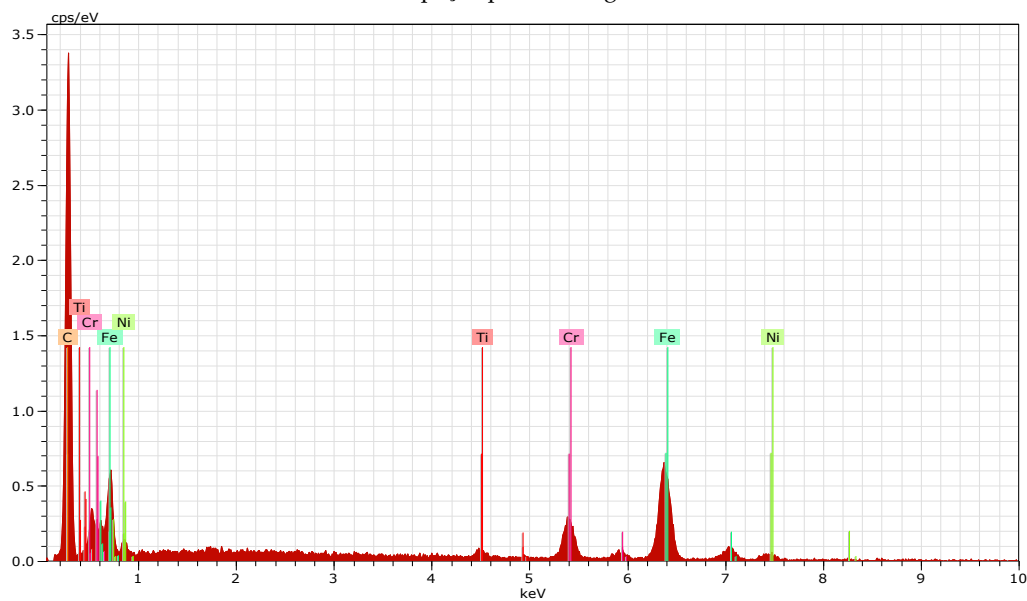


Figura III. 7 - EDS da peça de cutelaria da Prirev com revestimento TiC e sem lavagem: zona do revestimento.

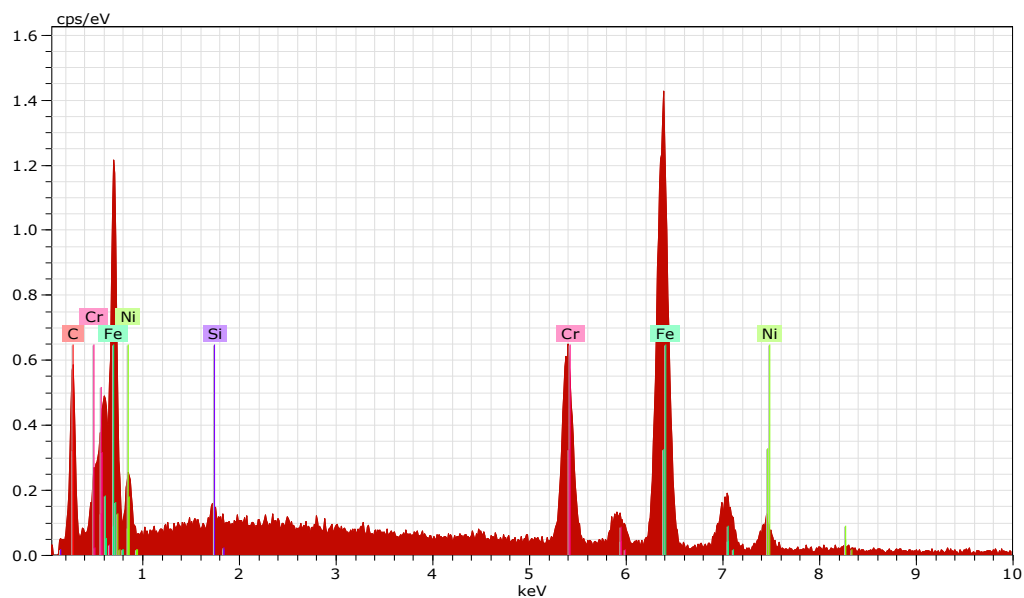


Figura III. 8 - EDS da peça de cutelaria da Prirev com revestimento TiC e sem lavagem: zona do substrato.

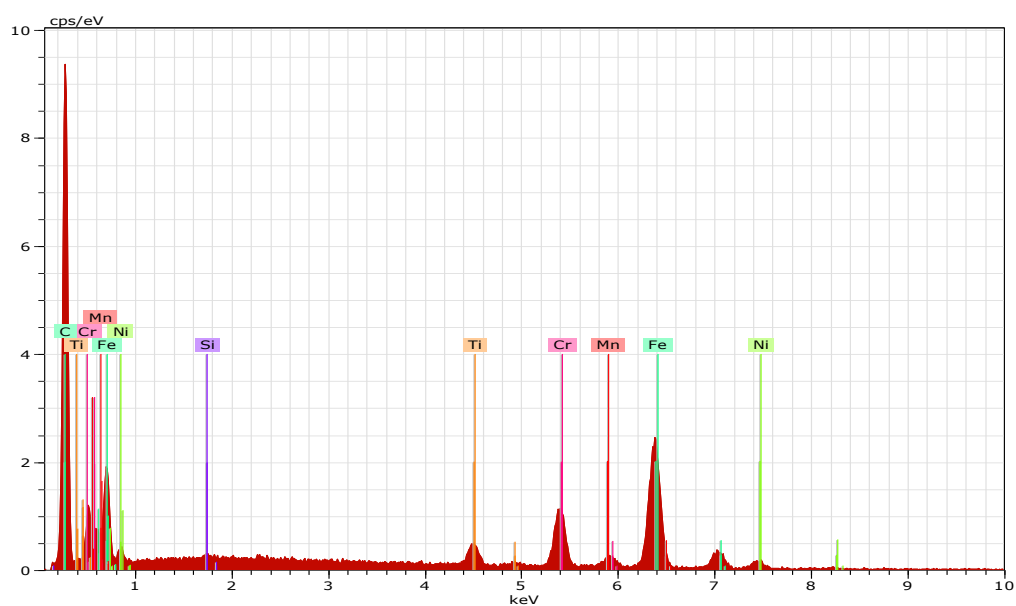


Figura III. 9 - EDS da peça de cutelaria da Prirev com revestimento TiC e com lavagem: zona do revestimento.

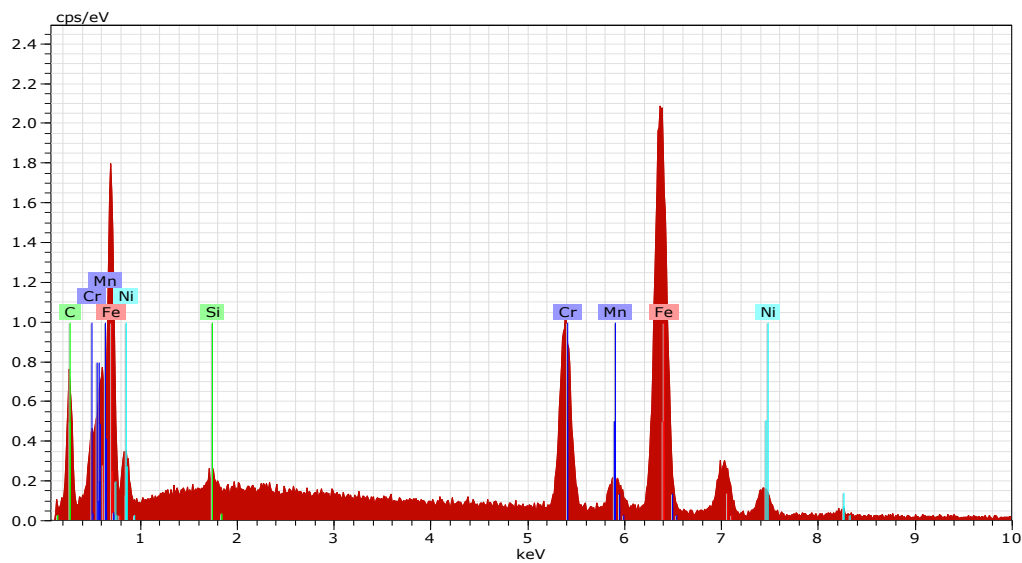


Figura III. 10 - EDS da peça de cutelaria da Prerev com revestimento TiC e com lavagem: zona do substrato.

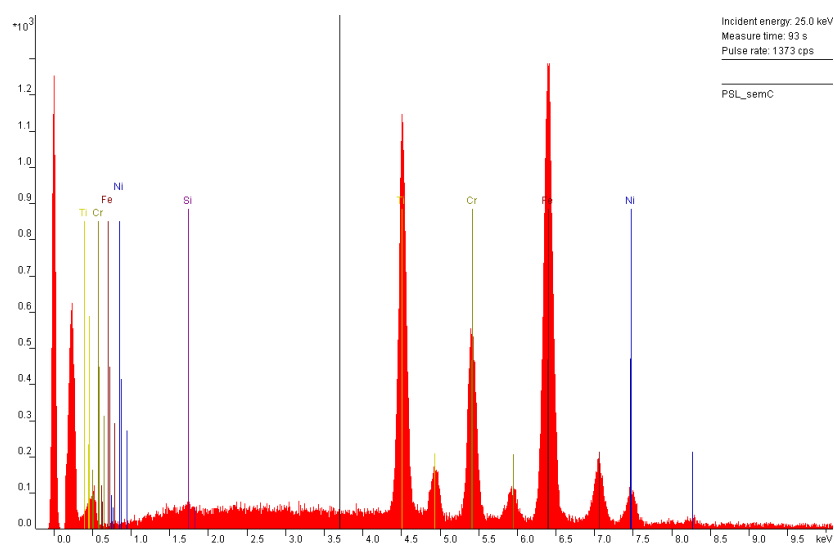


Figura III. 11 - EDS da superfície da peça de cutelaria revestida a TiC sem lavagem.

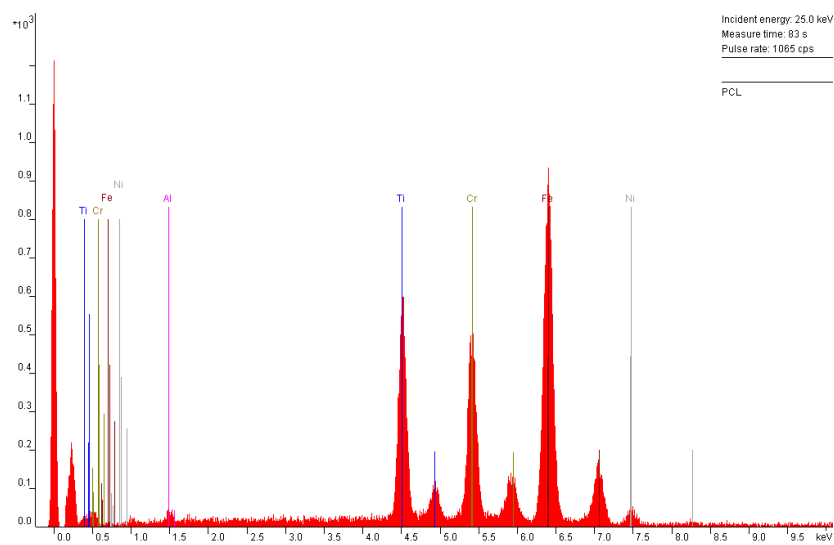


Figura III. 12 - EDS da superfície da peça de cutelaria revestida a TiC com lavagens.

Relativamente às peças de cutelaria da concorrência, foram fornecidos exemplares de duas marcas distintas, com os resultados que se apresentam de seguida.

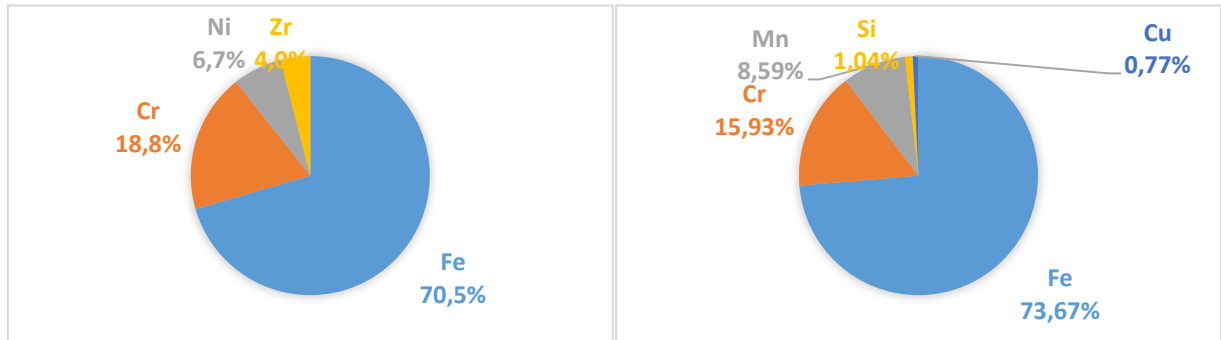


Figura III. 13 - EDS realizado ao corte transversal das peças de cutelaria com tom cobre da concorrência (zona do revestimento): em primeiro a quantificação dos elementos (% at.) da peça com revestimento de zircônio, seguida da quantificação dos elementos da peça com revestimento de cobre (ambas com lavagem).

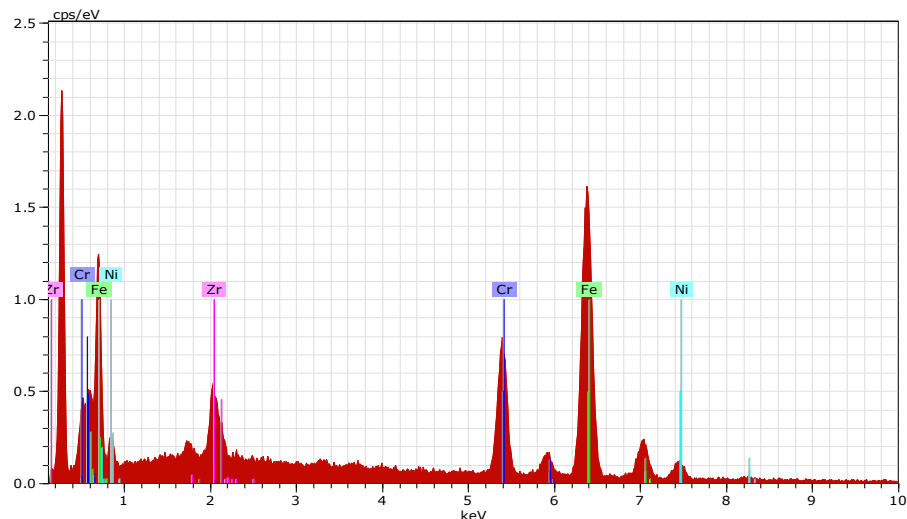


Figura III. 14 - EDS da peça de cutelaria da concorrência com revestimento Zr e com lavagem.

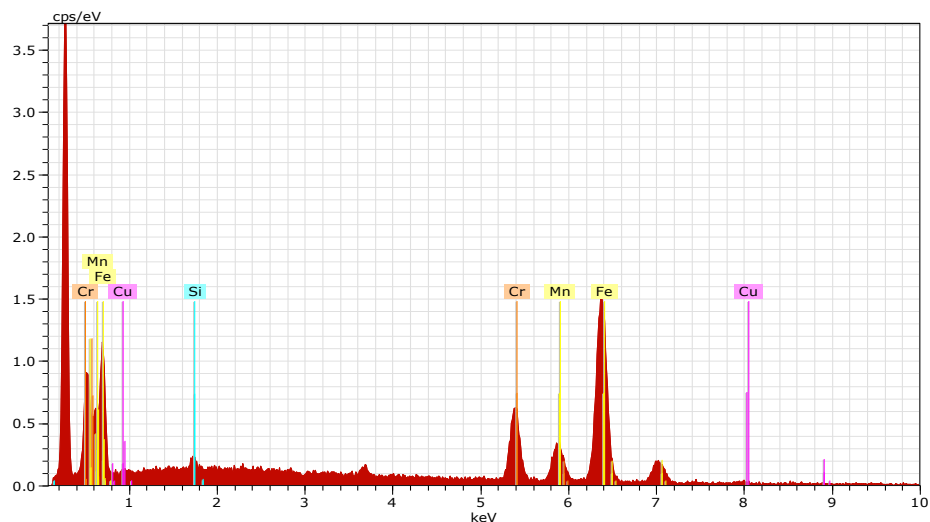


Figura III. 15 - EDS da peça de cutelaria da concorrência com revestimento Cu e com lavagem.

Anexo IV - Monitorização da condutividade elétrica das soluções de lavagem

Tabela IV. 1 - Registo de condutividade elétrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$) ao longo do tempo (h) relativo à monitorização dos ensaios utilizando apenas água destilada a 25°C.

Tempo (h)	Condutividade elétrica média ($\mu\text{S}/\text{cm}$)			
	C1	C2	P1	P2
0	1,30	1,20	1,30	1,50
3	1,77	1,30	1,40	1,53
19	1,80	1,20	1,43	1,47
22	1,73	1,20	1,40	1,40
24	1,70	1,20	1,40	1,40
27	1,67	1,20	1,37	1,40
43	1,73	1,20	1,30	1,40
48	1,63	1,20	1,30	1,30

Alteração da solução de lavagem ao fim de 48h				
48	2,60	2,50	2,60	2,60
51	1,87	1,70	1,97	1,67
66	1,23	1,07	1,00	1,03
69	1,23	1,03	1,00	1,00
72	1,27	1,10	1,07	1,10
75	1,30	1,10	1,00	1,07
91	1,33	1,10	1,10	1,13
96	1,33	1,10	1,03	1,07

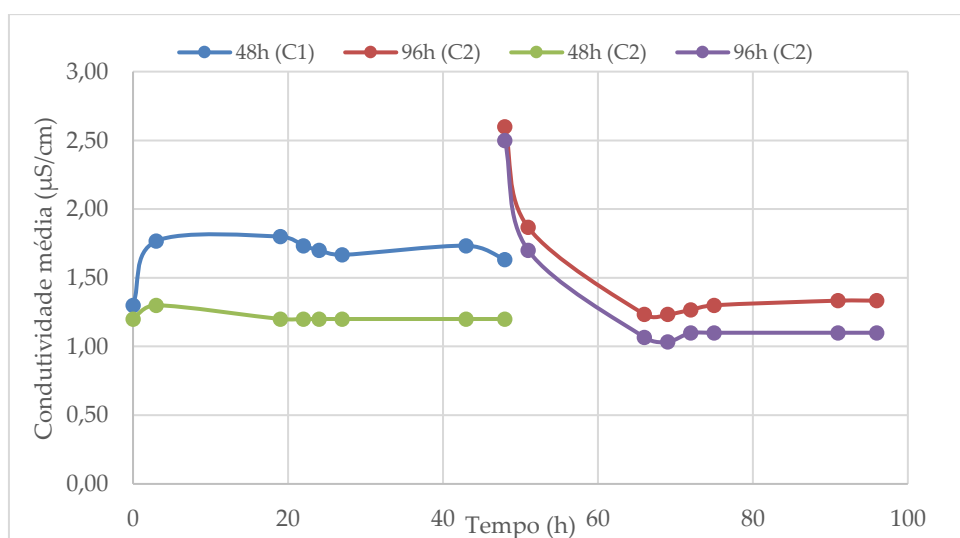


Figura IV. 1 - Representação gráfica da monitorização da condutividade elétrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$) em função do tempo (h), relativo às soluções aquosas utilizadas na lavagem das amostras de TiCN, a 25°C.

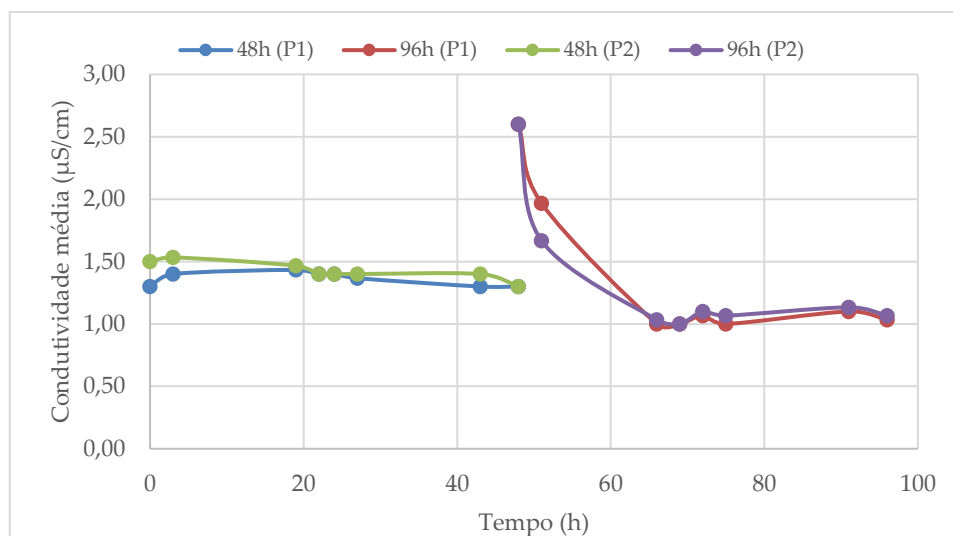


Figura IV. 2 - Representação gráfica da monitorização da condutividade elétrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$) em função do tempo (h), relativo às soluções aquosas utilizadas na lavagem das amostras de TiC, a 25°C .

Tabela IV. 2 – Monitorização da condutividade elétrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$) dos ensaios decorridos por apenas 48h, usando apenas água destilada e utilizando solução aquosa de tripolifosfato de sódio, a 25°C , filme TiCN e TiC.

Tempo (h)	Condutividade elétrica média ($\mu\text{S}/\text{cm}$)			
	C3	P3	C(T1)	P(T1)
0	1,63	1,30	2056,67	2070,00
2	1,90	1,37	2150,00	2166,67
4	1,87	1,47	2136,67	2170,00
6	2,00	1,43	2123,33	2146,67
22	2,07	1,50	2146,67	2130,00
24	2,00	1,50	2126,67	2153,33
27	1,80	1,40	2136,67	2150,00
30	1,83	1,40	2123,33	2146,67
46	1,77	1,40	2123,33	2150,00
48	1,90	1,40	2123,33	2146,67

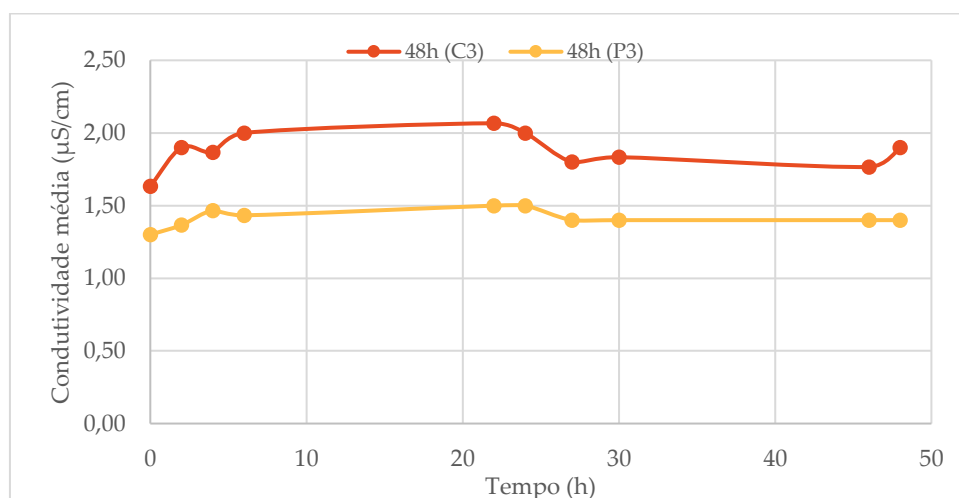


Figura IV. 3 - Representação da condutividade eléctrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$), a 25°C , em função do tempo de lavagem (h), das soluções em que se encontravam as amostras C(3) e P(3).

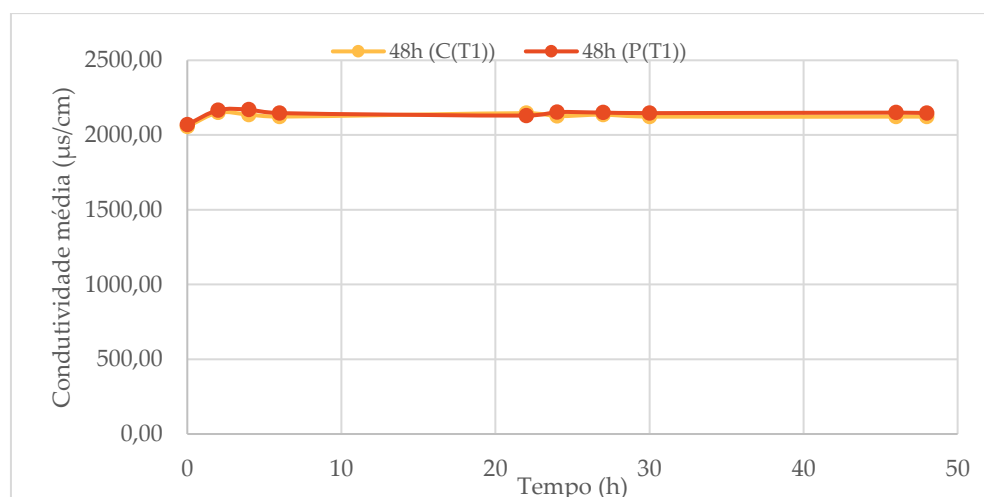


Figura IV. 4 – Monitorização da condutividade eléctrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$), a 25°C , das soluções aquosas de $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ função do tempo de lavagem (h), amostras C(T1) e P(T1).

Tabela IV. 3 – Condutividade eléctrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$) registada para os ensaios a 25°C relativos às soluções aquosas de peróxido de hidrogénio e às soluções contendo detergente comercial dissolvido (filmes TiCN e TiC).

Tempo (h)	Condutividade eléctrica média ($\mu\text{S}/\text{cm}$)			
	C(H1)	P(H1)	C(F1)	P(F1)
0	2,67	2,67	3613,33	3430,00
3	5,03	2,90	3700,00	3506,67
6	9,20	3,03	3740,00	3516,67
22	27,13	4,13	3696,67	3523,33
24	30,03	4,13	3713,33	3533,33
27	33,13	4,33	3686,67	3533,33
30	36,23	4,63	3680,00	3533,33
46	49,87	6,10	3680,00	3543,33
48	51,13	6,13	3690,00	3536,67

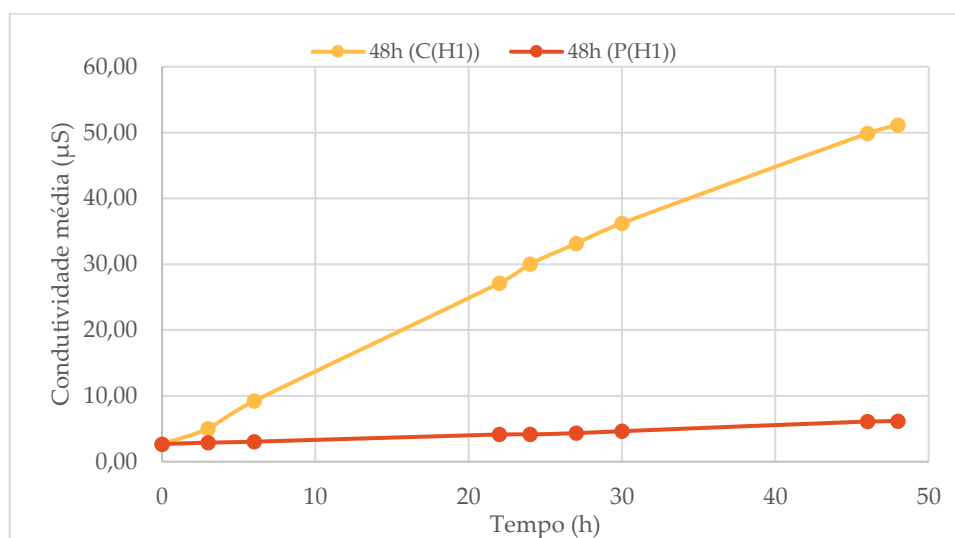


Figura IV. 5 - Representação gráfica da condutividade elétrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$) das soluções de peróxido de hidrogênio, em função do tempo (h), relativas aos ensaios a 25°C .

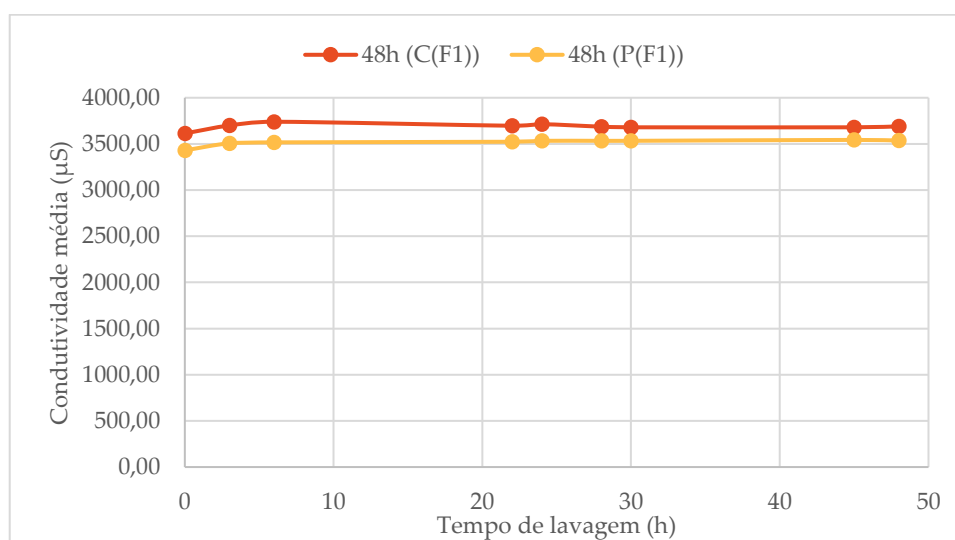


Figura IV. 6 - Monitorização da condutividade elétrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$) ao longo do tempo de lavagem (h) das soluções contendo *Finish*® dissolvido (25°C).

Tabela IV. 4 - Registo de condutividade elétrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$) ao longo do tempo (h) relativo à monitorização dos ensaios utilizando solução aquosa de peróxido de hidrogénio e tripolifosfato de sódio a 25°C.

Tempo (h)	Condutividade elétrica média ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	
	C(HT1)	P(HT1)
0	3620,00	3603,33
3	3716,67	3706,67
6	3733,33	3706,67
22	3766,67	3713,33
24	3773,33	3726,67

Alteração da solução de lavagem ao fim de 24h

24	3536,67	3590,00
28	3560,00	3623,33
30	3563,33	3623,33
45	3600,00	3646,67
48	3620,00	3636,67

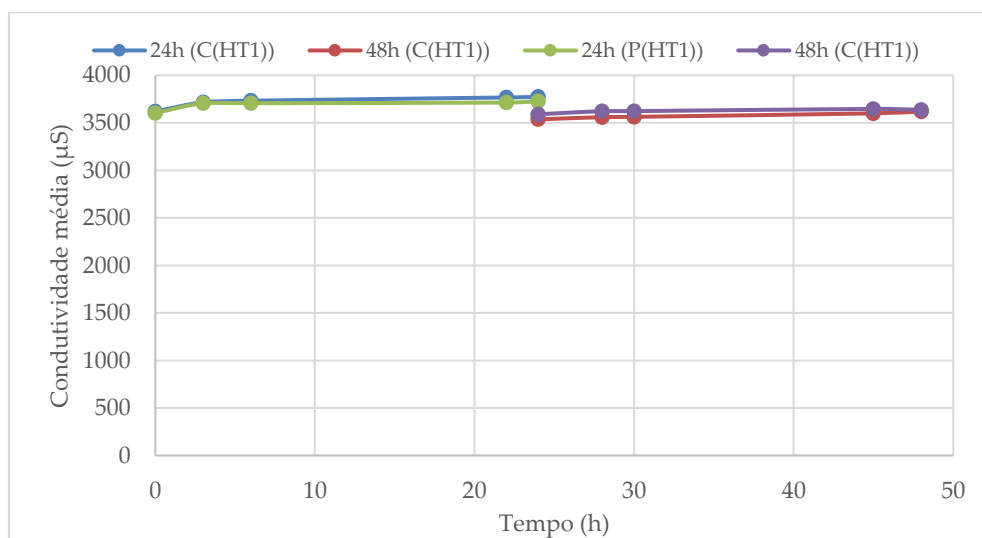


Figura IV. 7 – Representação gráfica do registo de condutividade elétrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$) ao longo do tempo (h) relativo à monitorização dos ensaios das soluções aquosas de peróxido de hidrogénio e tripolifosfato de sódio a 25°C.

Tabela IV. 5 - Registo de condutividade elétrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$) ao longo do tempo (h) relativo à monitorização dos ensaios utilizando apenas água destilada, a temperatura de 60°C .

Tempo (h)	Condutividade elétrica média ($\mu\text{S}/\text{cm}$)			
	C4	C5	P4	P5
0	1,40	1,40	1,20	1,40
3	1,67	1,90	1,33	1,93
6	1,60	2,13	1,33	1,67
22	4,30	2,97	4,20	2,43
24	3,90	3,87	4,00	2,63
27	4,67	5,37	4,17	2,77
30	5,93	5,83	4,47	2,83
45	7,27	6,70	5,47	3,50
48	7,57	6,87	5,57	3,70
Valor final	3,53	3,50	2,57	2,13

Alteração da solução de lavagem ao fim de 48h

48	1,00	1,37	1,00	1,50
51	1,73	1,83	1,90	2,70
54	2,10	2,27	1,90	3,17
69	2,97	4,10	2,70	3,70
72	3,03	4,20	3,83	3,93
75	3,93	4,50	4,20	4,13
78	3,80	5,03	4,33	4,13
93	4,80	7,30	4,87	4,73
96	5,70	7,87	5,13	4,87
Valor final	2,77	4,10	2,57	2,57

Tabela IV. 6 - Condutividade elétrica média ($\mu\text{S}/\text{cm}$) dos ensaios usando detergente *Finish*® a $T=60^\circ\text{C}$.

Tempo (h)	Condutividade elétrica média ($\mu\text{S}/\text{cm}$)			
	C(F2)	C(F3)	P(F2)	P(F3)
0	3580,00	2706,67	3543,33	2726,67
3	3910,00	5946,67	3856,67	5933,33
6	3933,33	5996,67	3876,67	5970,00
22	5853,33	5970,00	5786,67	5940,00
24	6146,67	5976,67	5990,00	5950,00
27	6343,33	5946,67	6110,00	5960,00
30	6363,33	5980,00	6120,00	5950,00
45	6396,67	5970,00	6146,67	5933,33
48	6433,33	5950,00	6203,33	5933,33
Valor final	3193,33	2970,00	3206,67	3106,67

Alteração da solução de lavagem ao fim de 48h

48	2740,00	2970,00	2936,67	2966,67
51	6136,67	6366,67	6240,00	6133,33
54	6143,33	6396,67	6216,67	6170,00
69	6100,00	6366,67	6213,33	6163,33
72	6066,67	6346,67	6206,67	6106,67
75	6126,67	6366,67	6316,67	6153,33
78	6146,67	6356,67	6336,67	6150,00
93	6113,33	6340,00	6296,67	6153,33
96	6146,67	6350,00	6343,33	6160,00
Valor final	3036,67	3163,33	3300,00	3193,33

Tabela IV. 7 - Monitorização da condutividade elétrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$) das soluções aquosas de peróxido de hidrogénio, a 60°C , no decorrer da simulação.

Tempo (h)	Condutividade elétrica média ($\mu\text{S}/\text{cm}$)			
	C(H2)	C(H3)	P(H2)	P(H3)
0	1,63	1,77	1,47	1,33
3	16,00	15,57	5,80	4,93
6	15,70	15,17	8,93	7,83
22	15,13	15,53	31,20	26,43
24	15,10	14,97	32,87	27,33
27	14,97	15,30	37,50	28,93
30	15,40	15,43	41,07	33,70
46	16,10	16,23	54,83	43,93
48	16,43	15,90	56,10	45,97
Valor final	9,87	9,27	38,47	31,47

Alteração da solução de lavagem ao fim de 48h

48	2,20	2,10	2,10	2,03
51	3,10	3,33	5,13	4,33
54	3,83	4,17	7,63	6,47
69	7,13	7,10	17,03	15,30
72	7,37	7,37	18,07	16,20
75	7,97	7,90	19,50	16,90
78	8,40	8,47	20,80	18,50
94	12,80	12,03	26,67	23,67
96	13,77	12,20	26,93	23,97
Valor final	7,83	7,00	17,80	16,20

Tabela IV. 8 - Registo dos valores de condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$) relativos às soluções aquosas de peróxido de hidrogénio e tripolifosfato, pertencentes aos ensaios a temperatura de 60°C .

Tempo (h)	Condutividade elétrica média ($\mu\text{S}/\text{cm}$)			
	C(HT2)	C(HT3)	P(HT2)	P(HT3)
0	3176,67	3386,67	3163,33	3443,33
1	5063,33	5150,00	5360,00	5513,33
3	5936,67	6446,67	5246,67	5210,00
6	6443,33	6910,00	5753,33	5543,33
22	6613,33	7000,00	6370,00	6906,67
24	6533,33	7013,33	6463,33	6940,00
27	6530,00	6966,67	6476,67	7003,33
30	6593,33	7016,67	6506,67	7003,33
46	6700,00	7153,33	6580,00	7090,00
48	6763,33	7110,00	6506,67	7063,33
Valor final	3670,00	3913,33	3683,33	3956,67

Alteração da solução de lavagem ao fim de 48h

48	3686,67	3430,00	3666,67	3573,33
51	6603,33	5886,67	6293,33	6186,67
54	6840,00	6513,33	6253,33	6316,67
70	7156,67	6703,33	6930,00	6810,00
72	7143,33	6670,00	7073,33	6816,67
76	7176,67	6746,67	7093,33	6813,33
78	7190,00	6753,33	7063,33	6823,33
94	7256,67	6836,67	7116,67	6900,00
96	7263,33	6810,00	7143,33	6893,33
Valor final	3980,00	3780,00	3950,00	3830,00

Tabela IV. 9 - Monitorização do ensaio com soluções aquosas de tripolifosfato de sódio: registo da condutividade elétrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$).

Tempo (h)	Condutividade elétrica média ($\mu\text{S}/\text{cm}$)			
	C(T2)	C(T3)	P(T2)	P(T3)
0	2356,67	2690,00	3106,67	2776,67
3	6753,33	6733,33	6780,00	6680,00
6	6786,67	6813,33	6803,33	6723,33
22	6870,00	6823,33	6873,33	6763,33
24	6866,67	6816,67	6826,67	6740,00
30	6880,00	6903,33	6906,67	6776,67
46	6986,67	6953,33	6903,33	6843,33
48	7023,33	6983,33	6973,33	6813,33
Valor final	3810,00	3823,33	3770,00	3823,33

Alteração da solução de lavagem ao fim de 48h

48	3370,00	3453,33	3433,33	3453,33
51	6776,67	6870,00	6703,33	6683,33
54	6766,67	6926,67	6733,33	6693,33
94	6923,33	7086,67	6870,00	6833,33
96	6940,00	7123,33	6936,67	6793,33
Valor final	3770,00	3870,00	3806,67	3773,33

Tabela IV. 10 - Valores de condutividade elétrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$) registados para os ensaios decorridos com soluções aquosas de tripolifosfato de sódio e percarbonato de sódio a 60°C.

Tempo (h)	Condutividade elétrica média ($\mu\text{S}/\text{cm}$)			
	C(PT1)	C(PT2)	P(PT1)	P(PT2)
0	5243,33	5220,00	5193,33	5153,33
3	10386,67	10320,00	10346,67	9930,00
5	10346,67	10313,33	10370,00	10013,33
22	10216,67	10273,33	10323,33	9926,67
24	10353,33	10250,00	10343,33	9953,33
27	10313,33	10236,67	10300,00	9983,33
30	10396,67	10100,00	10283,33	9900,00
46	10290,00	10293,33	10236,67	9883,33
48	10313,33	10313,33	10293,33	9896,67
Valor final	5560,00	5553,33	5656,67	5496,67

Alteração da solução de lavagem ao fim de 48h

48	5100,00	5013,33	5136,67	5160,00
51	9890,00	9756,67	9780,00	9723,33
54	9920,00	9783,33	9886,67	9816,67
70	9880,00	9750,00	9846,67	9770,00
72	9913,33	9746,67	9870,00	9773,33
78	9930,00	9803,33	9923,33	9846,67
94	9916,67	9833,33	9863,33	9796,67
96	9916,67	9803,33	9790,00	9763,33
Valor final	5380,00	5356,67	5440,00	5466,67

Anexo V - Diagramas de Pourbaix

Tabela V. 1 - Valores registados resultantes da medição de pH e potencial, E, (V) das soluções aquosas de H₂O₂ utilizadas nos ensaios, bem como de uma solução fresca preparada (não utilizada em ensaio).

Solução	pH	E(SCE) (V)	E(H ⁺ /H ₂) (V)
Solução fresca 25°C	5,75	0,2800	0,5260
C(H2) 48H	5,53	0,2840	0,5300
C(H2) 96H	4,88	0,3065	0,5525
C(H3) 48H	5,59	0,2928	0,5388
C(H3) 96H	5,07	0,3084	0,5544
P(H2) 48H	4,04	0,3372	0,5832
P(H2) 96H	4,27	0,3445	0,5905
P(H3) 48H	4,14	0,3439	0,5899
P(H3) 96H	4,33	0,3430	0,5890
C(H1)	7,22	0,1695	0,4155
P(H1)	4,74	0,3210	0,5670

Tabela V. 2 - Valores registados resultantes da medição de pH e potencial, E, (V) das soluções aquosas de H₂O₂ e Na₅P₃O₁₀ utilizadas nos ensaios, bem como de uma solução fresca preparada (não utilizada em ensaio).

Solução	pH	E(SCE) (V)	E(H ⁺ /H ₂) (V)
Solução fresca 25°C	9,73	0,0868	0,3328
C(HT2) 48H	9,00	0,1159	0,3619
C(HT2) 96H	9,08	0,1220	0,3680
C(HT3) 48H	9,09	0,1150	0,3610
C(HT3) 96H	9,03	0,1330	0,3790
P(HT2) 48H	8,99	0,1580	0,4040
P(HT2) 96H	9,02	0,1650	0,4110
P(HT3) 48H	8,93	0,1658	0,4118
P(HT3) 96H	9,09	0,1670	0,4130
C(HT1)	9,51	0,0776	0,3236
P(HT1)	9,21	0,1169	0,3629

Tabela V. 3 - Valores registados resultantes da medição de pH e potencial, E, (V) das soluções de *Finish*® utilizadas nos ensaios, bem como de uma solução fresca preparada (não utilizada em ensaio).

Solução	pH	E(SCE) (V)	E(H ⁺ /H ₂) (V)
Solução fresca 25°C	10,56	0,0373	0,2833
C(F2) 48H	9,89	0,0640	0,3100
C(F2) 96H	10,01	0,0650	0,3110
C(F3) 48H	9,87	0,0717	0,3177
C(F3) 96H	10,04	0,0693	0,3153
P(F2) 48H	9,96	0,0780	0,3240
P(F2) 96H	9,95	0,0580	0,3040
P(F3) 48H	9,90	0,0717	0,3177
P(F3) 96H	9,93	0,0742	0,3202

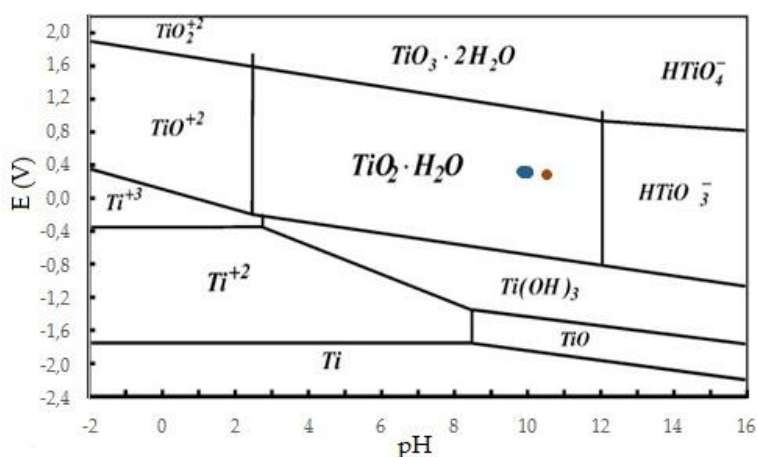


Figura V. 1 - Diagrama de Pourbaix das soluções com detergente *Finish*®: representação gráfica do potencial (V) em função do pH. Legenda: Solução fresca a 25°C • e soluções dos ensaios •.

Tabela V. 4 - Valores registados resultantes da medição de pH e potencial, E, (V) das soluções aquosas de 2Na₂CO₃·3H₂O₂ e Na₅P₃O₁₀ utilizadas nos ensaios, bem como de uma solução fresca preparada (não utilizada em ensaio).

Solução	pH	E(SCE) (V)	E(H ⁺ /H ₂) (V)
Solução fresca 25°C	11,00	-0,0042	0,2418
C(PT1) 48H	10,46	0,0420	0,2880
C(PT1) 96H	10,42	0,0484	0,2944
C(PT2) 48H	10,33	0,0494	0,2954
C(PT2) 96H	10,35	0,0516	0,2976
P(PT1) 48H	10,44	0,0602	0,3062
P(PT1) 96H	10,44	0,0700	0,3160
P(PT2) 48H	10,41	0,0587	0,3047
P(PT2) 96H	10,45	0,0660	0,3120

Anexo VI- Coordenadas CIELAB: resultados

Tabela VI. 1 - Registo de medição dos parâmetros L*a*b* de todas as peças com filme TiCN, e posterior determinação do valor médio e do desvio padrão de cada um dos parâmetros.

AMOSTRA		L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	L(médio)	Var(L)	L(desvio)	a(médio)	Var(a)	a(desvio)	b(médio)	Var(b)	b(desvio)
PADRÃO PRIREV		66,1	13,54	19,99	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Água destilada	C1	64,9	11,59	20,47	63,855	2,184	1,478	11,505	0,014	0,120	20,020	0,405	0,636
		62,81	11,42	19,57									
	C2	66,81	11,18	20,62	65,590	2,977	1,725	11,045	0,036	0,191	20,265	0,252	0,502
		64,37	10,91	19,91									
	C3	65,55	11,61	20,3	64,960	0,696	0,834	11,260	0,245	0,495	20,105	0,076	0,276
		64,37	10,91	19,91									
	C4	67,65	12,49	23,88	66,305	3,618	1,902	12,200	0,168	0,410	23,185	0,966	0,983
		64,96	11,91	22,49									
	C5	66,98	12,39	23,58	65,790	2,832	1,683	12,125	0,140	0,375	22,915	0,884	0,940
		64,6	11,86	22,25									
Finish (detergente comercial)	C(F1)	67,49	12,47	24,55	66,460	2,122	1,457	12,370	0,020	0,141	24,305	0,120	0,346
		65,43	12,27	24,06									
	C(F2)	64,97	13,44	24,05	63,130	6,771	2,602	13,255	0,068	0,262	23,250	1,280	1,131
		61,29	13,07	22,45									
	C(F3)	66,27	13,61	23,23	64,945	3,511	1,874	13,405	0,084	0,290	22,690	0,583	0,764
		63,62	13,2	22,15									

Tabela VI. 2 (continuação) - Registo de medição dos parâmetros L*a*b* de todas as peças com filme TiCN, e posterior determinação do valor médio e do desvio padrão de cada um dos parâmetros.

AMOSTRA		L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	L(médio)	Var(L)	L(desvio)	a(médio)	Var(a)	a(desvio)	b(médio)	Var(b)	b(desvio)
Peróxido de hidrogénio	C(H1)	65,99	12,33	22,79	65,640	0,245	0,495	12,210	0,029	0,170	22,450	0,231	0,481
		65,29	12,09	22,11									
	C(H2)	49,16	20,3	-9,59	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		45,69	27,88	-7,86									
	C(H3)	60,74	30,54	53,98	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		63,56	19,47	53,39									
Peróxido de hidrogénio + Tripolifosfato de sódio	C(HT1)	74,75	1,26	7,88	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		72,96	1,88	12,6									
	C(HT2)	54,58	8,59	15,11	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		47,21	10,36	16,78									
	C(HT3)	50,39	7,10	24,60	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		47,65	7,42	24,42									
Tripolifosfato de sódio	C(T1)	64,61	11,11	20,1	64,100	0,520	0,721	11,010	0,020	0,141	19,865	0,110	0,332
		63,59	10,91	19,63									
	C(T2)	66,52	12	23,48	65,820	0,980	0,990	12,010	0,000	0,014	23,345	0,036	0,191
		65,12	12,02	23,21									
	C(T3)	66,53	12,77	22,44	66,050	0,461	0,679	12,645	0,031	0,177	22,100	0,231	0,481
		65,57	12,52	21,76									
Percarbonato de sódio + Tripolifosfato de sódio	C(PT1)	30,84	16,07	12,51	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		31,7	18,55	17,8									
	C(PT2)	40,76	16,3	19,26	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		39,35	14,52	16,32									

Tabela VI. 3 - Registo de medição dos parâmetros L*a*b* de todas as peças com filme TiC, e posterior determinação do valor médio e do desvio padrão de cada um dos parâmetros.

AMOSTRA		L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	L(médio)	Var(L)	L(desvio)	a(médio)	Var(a)	a(desvio)	b(médio)	Var(b)	b(desvio)
PADRÃO PRIREV		36,2	-0,25	0,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Água destilada	P1	36,88	-0,69	0,64	35,850	2,122	1,457	-0,685	0,000	0,007	0,610	0,002	0,042
		34,82	-0,68	0,58									
	P2	37,05	-0,11	0,67	36,115	1,748	1,322	-0,035	0,011	0,106	0,595	0,011	0,106
		35,18	0,04	0,52									
	P3	36,87	0,48	0,45	36,050	1,345	1,160	0,360	0,029	0,170	0,505	0,006	0,078
		35,23	0,24	0,56									
	P4	35,56	0,3	2,26	35,140	0,353	0,594	0,265	0,002	0,049	2,025	0,110	0,332
		34,72	0,23	1,79									
	P5	38,09	-0,15	1,17	36,780	3,432	1,853	-0,140	0,000	0,014	1,070	0,020	0,141
		35,47	-0,13	0,97									
Finish (detergente comercial)	P(F1)	35,31	0,19	1,91	34,610	0,980	0,990	0,220	0,002	0,042	1,790	0,029	0,170
		33,91	0,25	1,67									
	P(F2)	37,33	-0,32	0,4	36,625	0,994	0,997	-0,305	0,000	0,021	0,380	0,001	0,028
		35,92	-0,29	0,36									
	P(F3)	36,56	-0,27	0,57	35,965	0,708	0,841	-0,260	0,000	0,014	0,530	0,003	0,057
		35,37	-0,25	0,49									
Peróxido de hidrogénio	P(H1)	34,73	-0,1	0,75	34,245	0,470	0,686	-0,070	0,002	0,042	0,820	0,010	0,099
		33,76	-0,04	0,89									
	P(H2)	29,83	1,46	-3,54	-	-	-	-	-	-	-	-	
		29,64	0,71	-5,13									
	P(H3)	28,76	2,59	-5,26	-	-	-	-	-	-	-	-	
		29,81	0,75	-4,86									

Tabela VI. 4 (continuação) - Registo de medição dos parâmetros L*a*b* de todas as peças com filme TiC, e posterior determinação do valor médio e do desvio padrão de cada um dos parâmetros.

AMOSTRA		L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	L(médio)	Var(L)	L(desvio)	a(médio)	Var(a)	a(desvio)	b(médio)	Var(b)	b(desvio)
Peróxido de hidrogénio + Tripolifosfato de sódio	P(HT1)	32,73	0,23	1,96	32,625	0,022	0,148	0,200	0,002	0,042	1,770	0,072	0,269
		32,52	0,17	1,58									
	P(HT2)	27,49	-2,38	-7,21	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		25,91	-1,64	-7,77									
	P(HT3)	27,15	-1,49	-8,01	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		25,18	-0,96	-7,81									
Tripolifosfato de sódio	P(T1)	36,43	-0,06	0,98	36,020	0,336	0,580	-0,070	0,000	0,014	0,955	0,001	0,035
		35,61	-0,08	0,93									
	P(T2)	34,6	0,12	1,32	34,620	0,001	0,028	0,080	0,003	0,057	1,235	0,014	0,120
		34,64	0,04	1,15									
	P(T3)	35,4	0,12	1,47	34,990	0,336	0,580	0,120	0,000	0,000	1,310	0,051	0,226
		34,58	0,12	1,15									
Percarbonato de sódio + Tripolifosfato de sódio	P(PT1)	30,62	0,36	1,02	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		27,9	0,61	1,14									
	P(PT2)	24,47	1,52	0,56	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		23,37	1,66	-0,76									

Anexo VII – Resultados SEM/EDS

Amostra C4 – Amostra com filme TiCN, simulação em água destilada a 60°C.

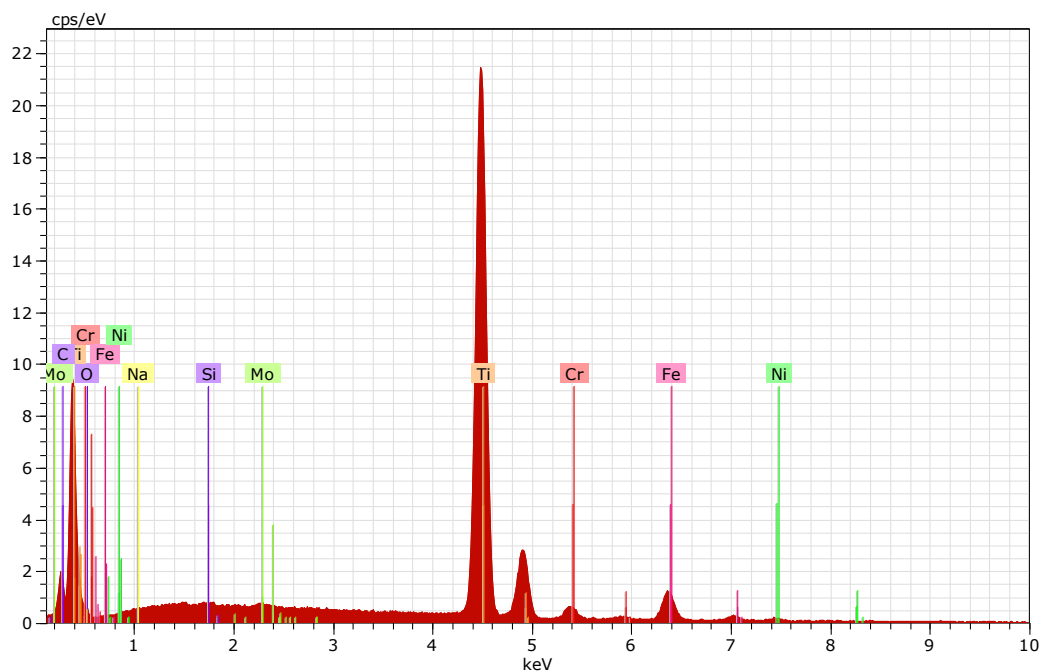


Figura VII. 1 -EDS - Superfície da amostra C4.

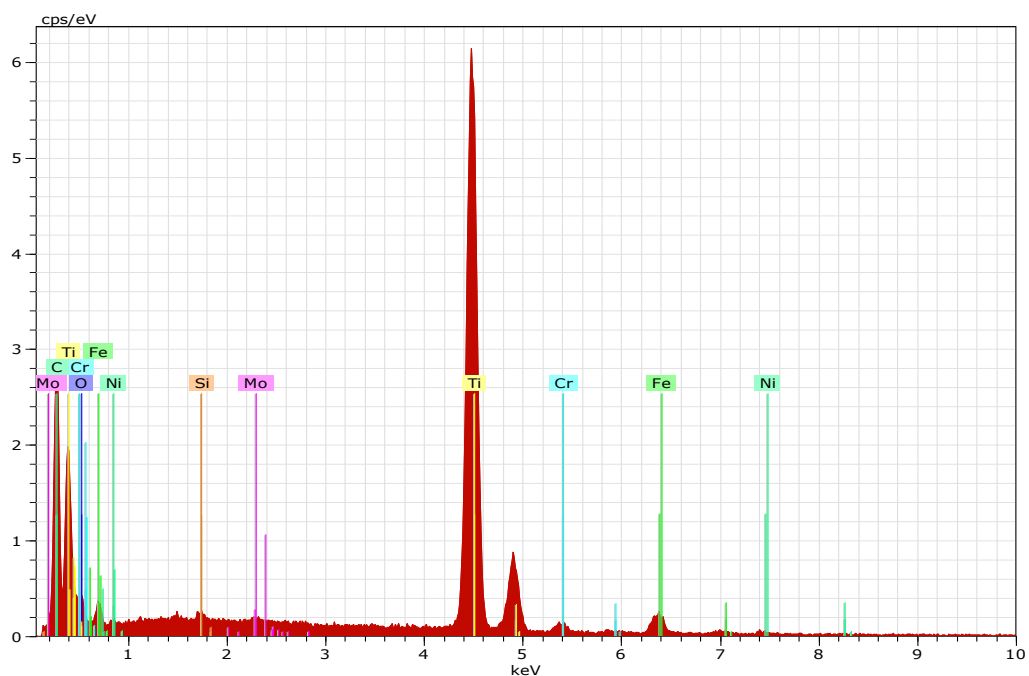


Figura VII. 2 - EDS ao corte transversal da amostra C4 - análise do revestimento.

Amostra C(F3) – Amostra com filme TiCN, simulação com solução aquosa de detergente *Finish* a 60°C.

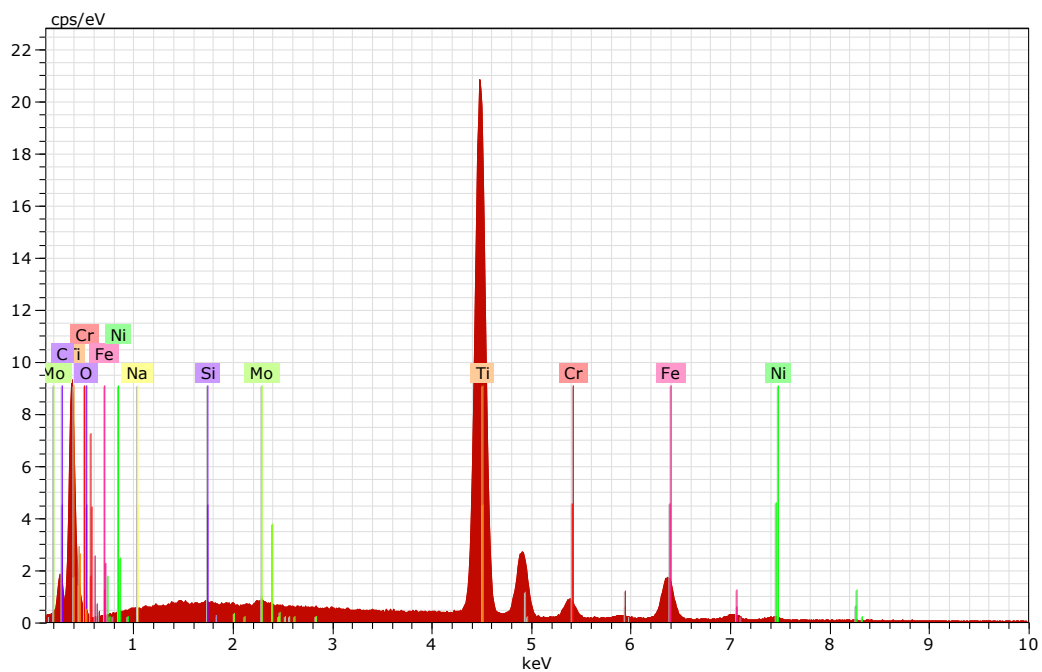


Figura VII. 3 - EDS - Superfície da amostra C(F3).

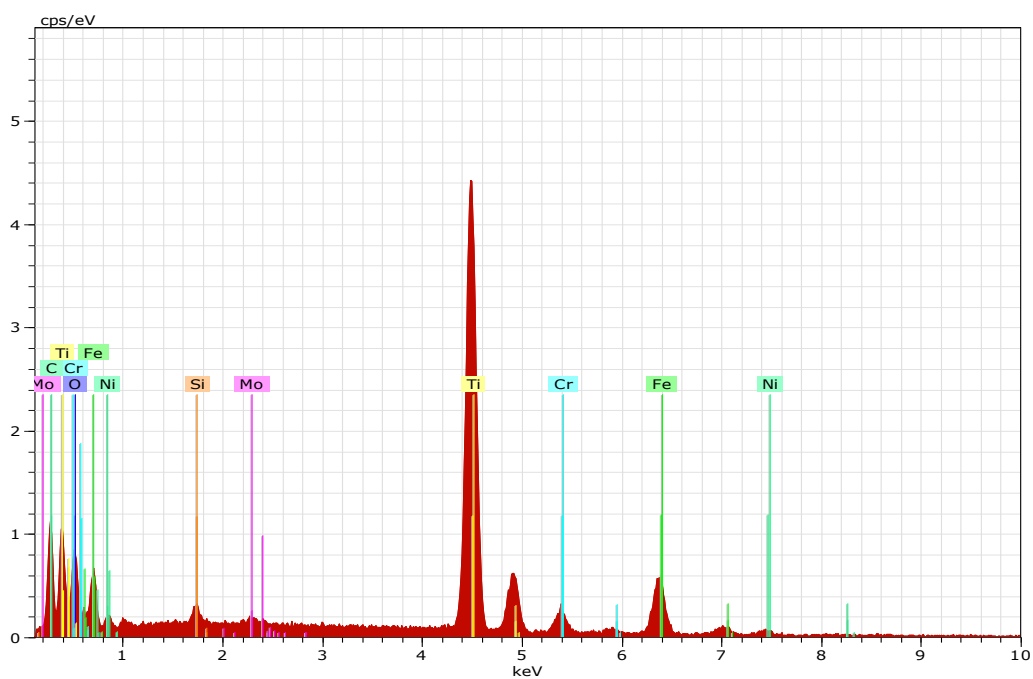


Figura VII. 4 - EDS ao corte transversal da amostra C(F3) - análise do revestimento.

Amostra C(HT1) – Amostra com filme TiCN, simulação com solução aquosa de peróxido de hidrogênio e tripolifosfato de sódio, a 25°C.

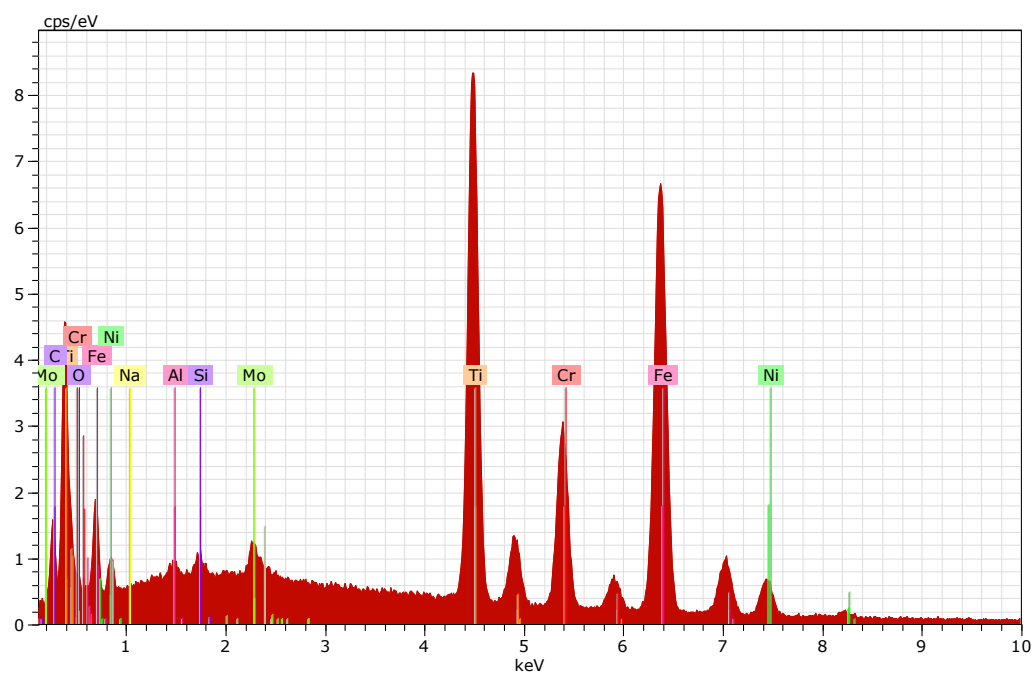


Figura VII. 5- EDS - Superfície da amostra C(HT1).

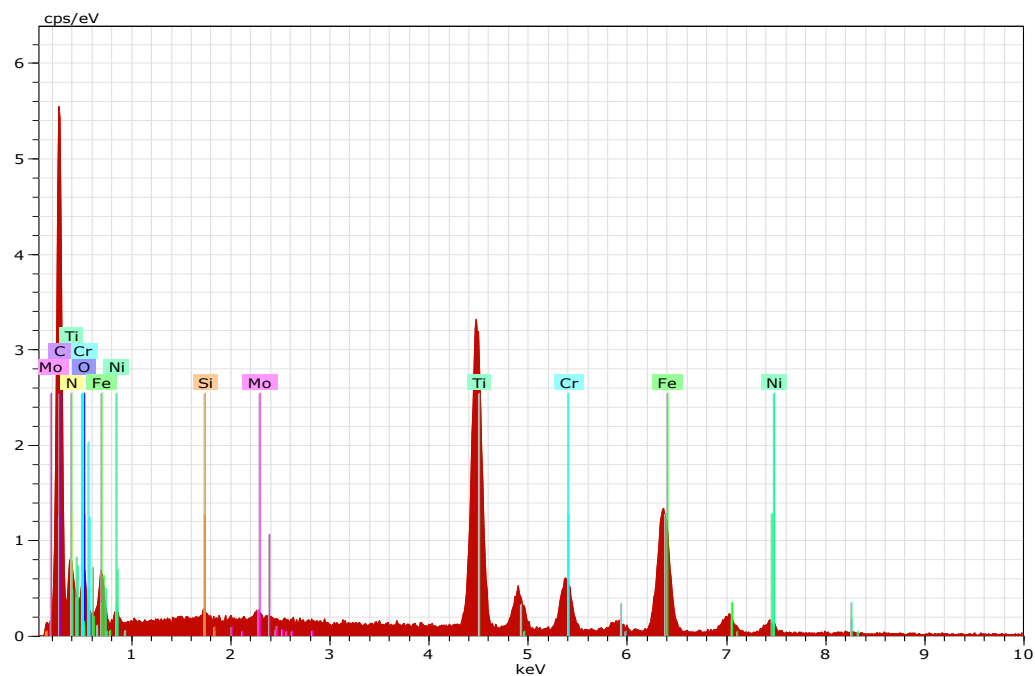


Figura VII. 6 - EDS ao corte transversal da amostra C(HT1) - análise do revestimento.

Amostra C(H3) – Amostra com filme TiCN, simulação com solução aquosa de peróxido de hidrogénio, a 60°C.

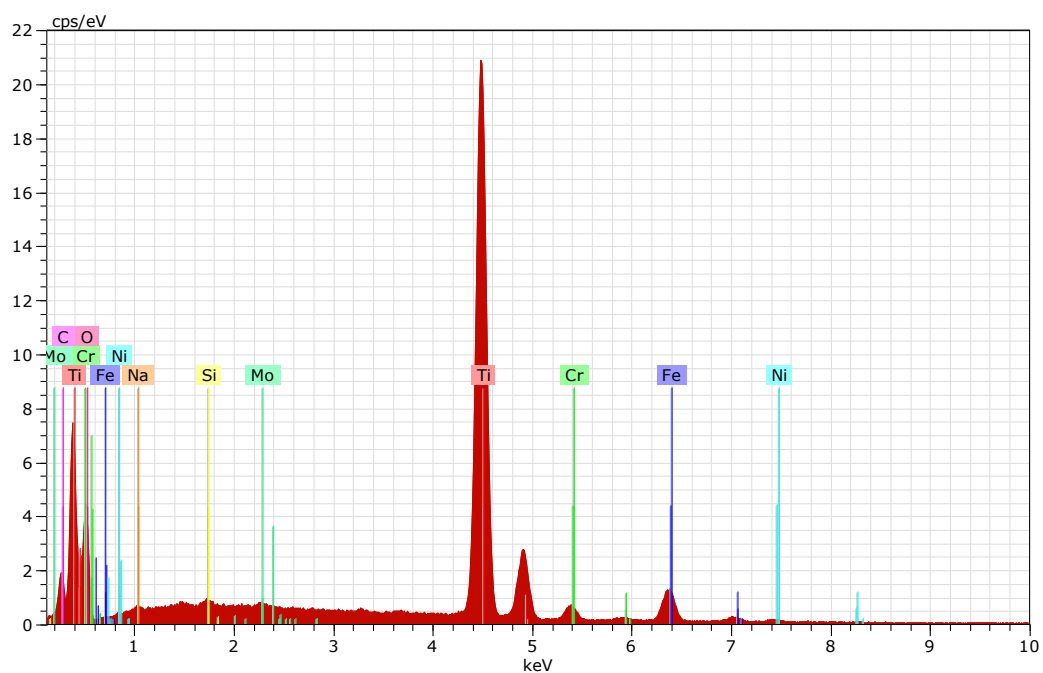


Figura VII. 7 - EDS - Superfície da amostra C(H3).

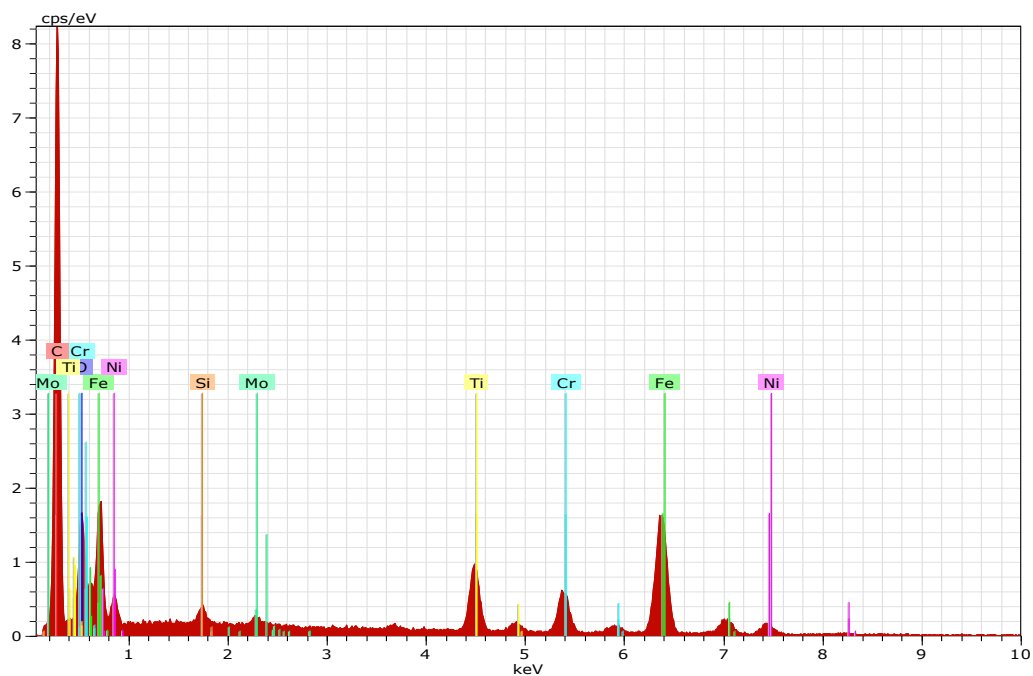


Figura VII. 8 - EDS ao corte transversal da amostra C(H3) - análise do revestimento.

Amostra C(HT3) – Amostra com filme TiCN, simulação com solução aquosa de peróxido de hidrogênio e tripolifosfato de sódio, a 60°C.

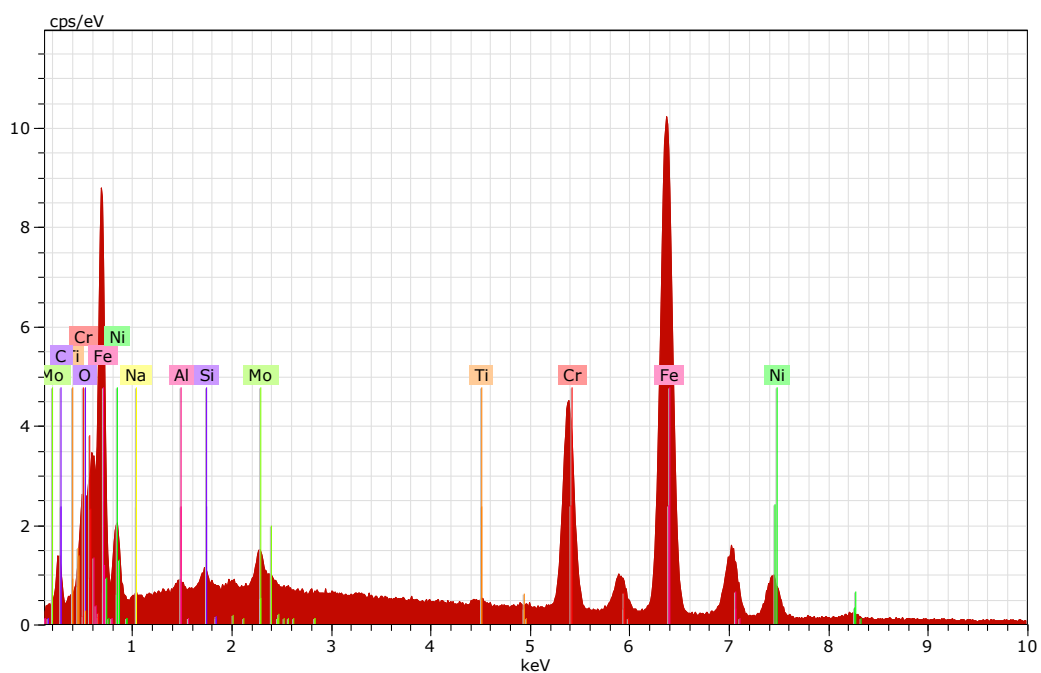


Figura VII. 9 - EDS - Superfície da amostra C(HT3).

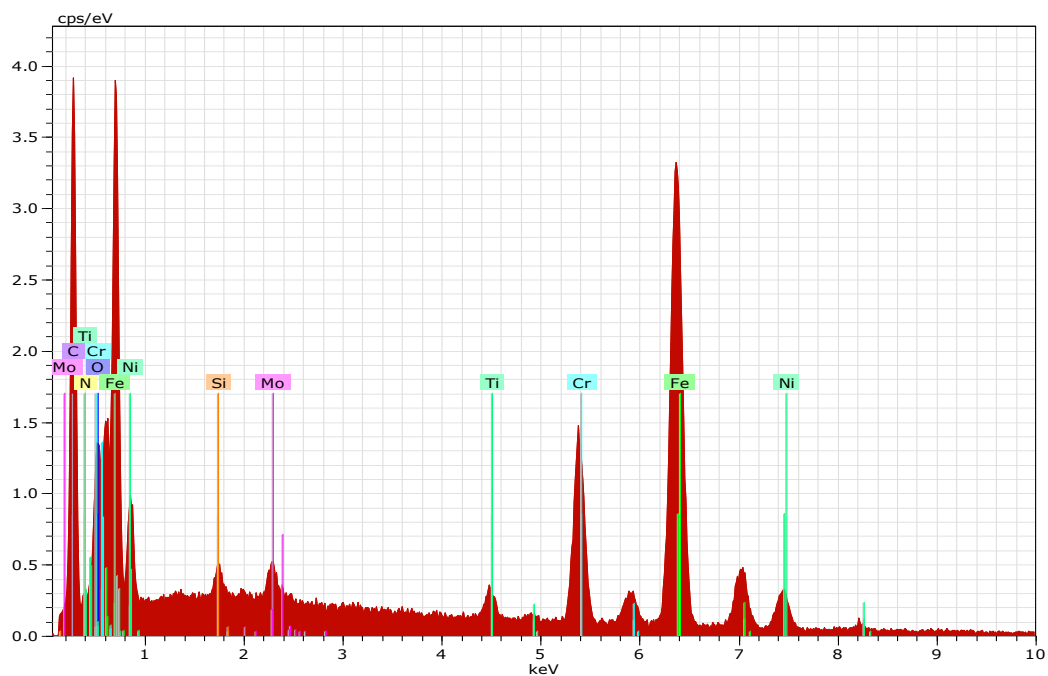


Figura VII. 10 - EDS ao corte transversal da amostra C(HT3) - análise do revestimento.

Amostra C(PT1) – Amostra com filme TiCN, simulação com solução aquosa de tripoli-fosfato de sódio e percarbonato de sódio, a 60°C.

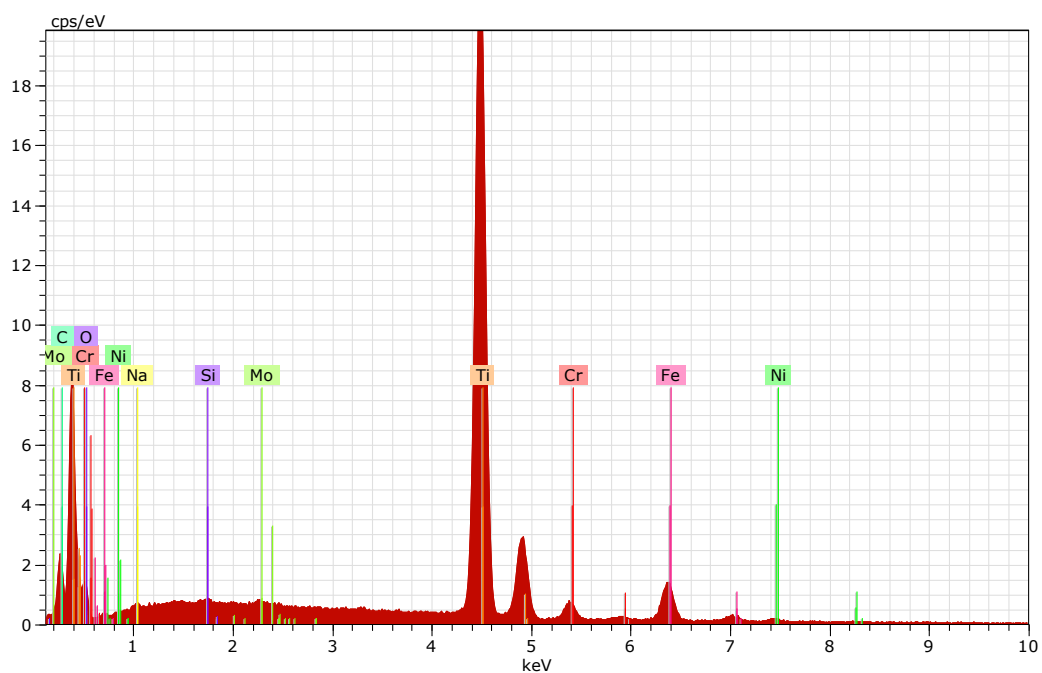


Figura VII. 11 - EDS - Superfície da amostra C(PT1).

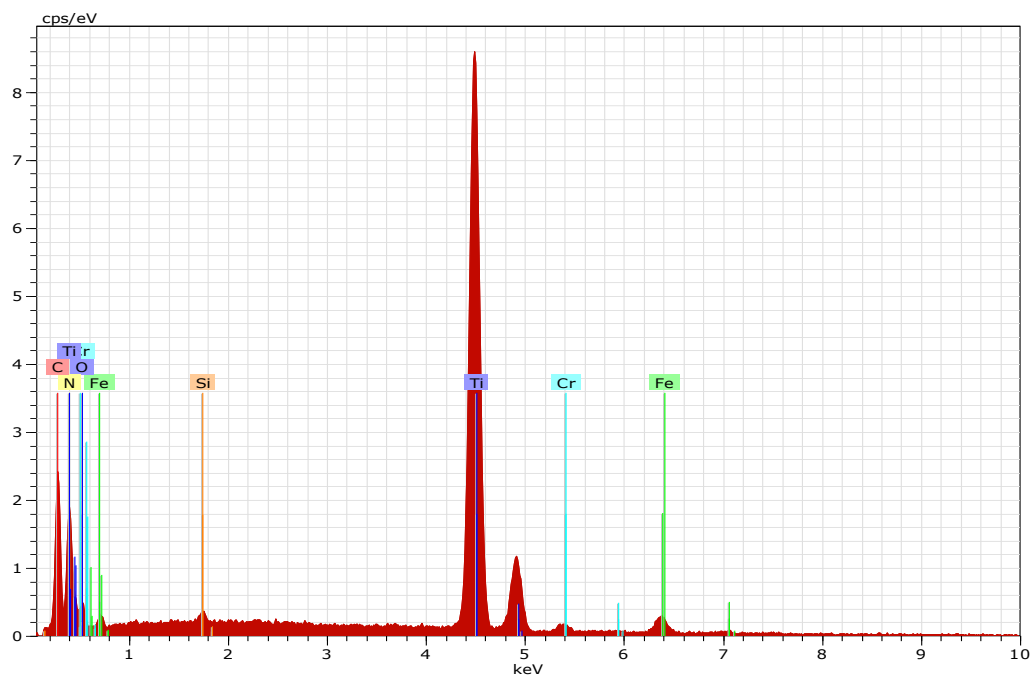


Figura VII. 12 - EDS ao corte transversal da amostra C(PT1) - análise do revestimento.

Amostra P4 – Amostra com filme TiC, simulação em água destilada a 60°C.

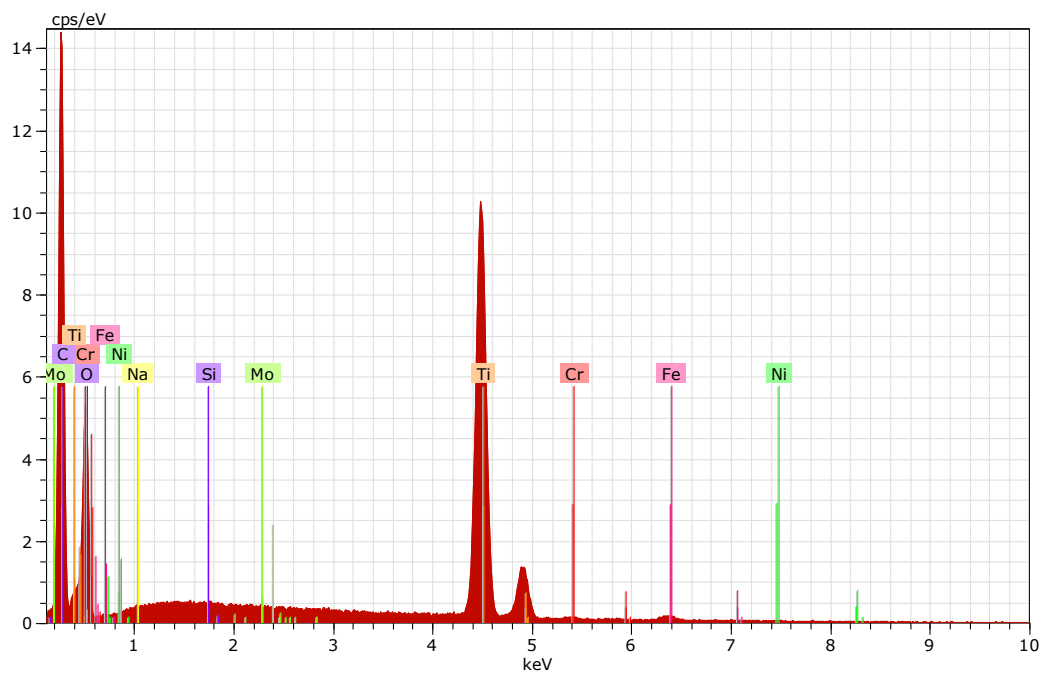


Figura VII. 13 - EDS - Superfície da amostra P4.

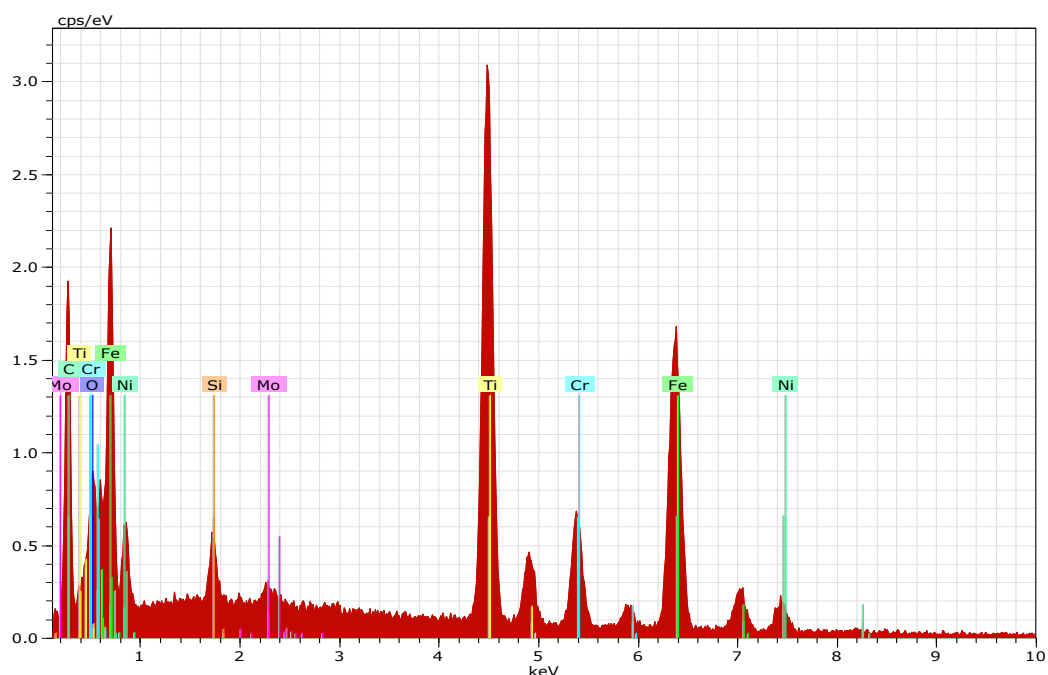


Figura VII. 14 - EDS ao corte transversal da amostra P4 - análise do revestimento.

Amostra P(F3) – Amostra com filme TiC, simulação com solução aquosa de detergente *Finish* a 60°C.

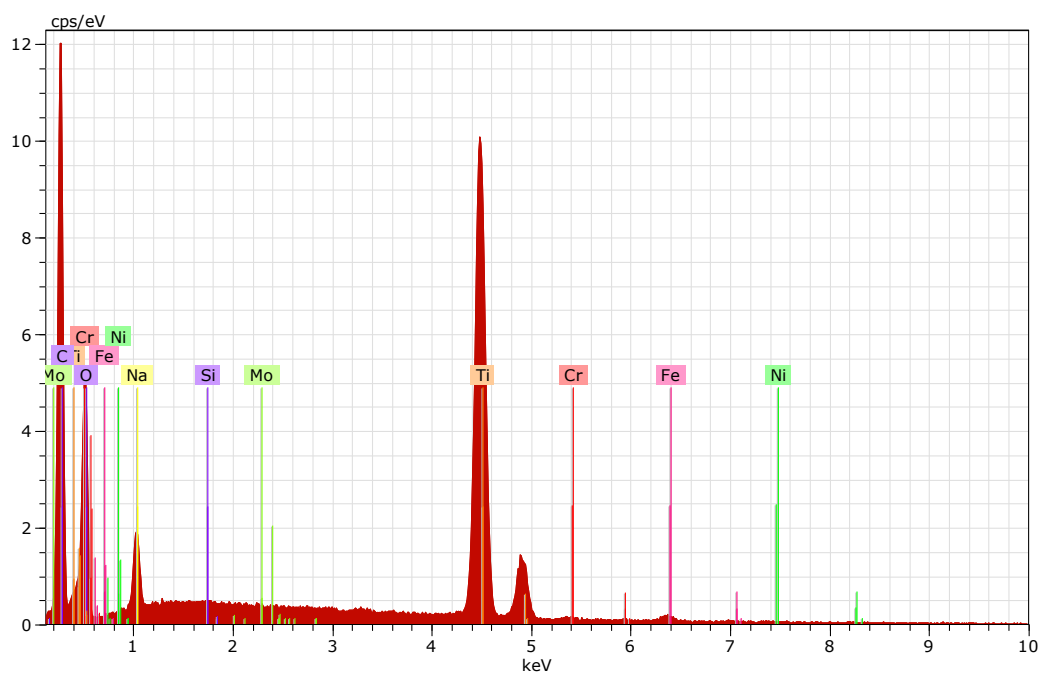


Figura VII. 15 - EDS - Superfície da amostra P(F3).

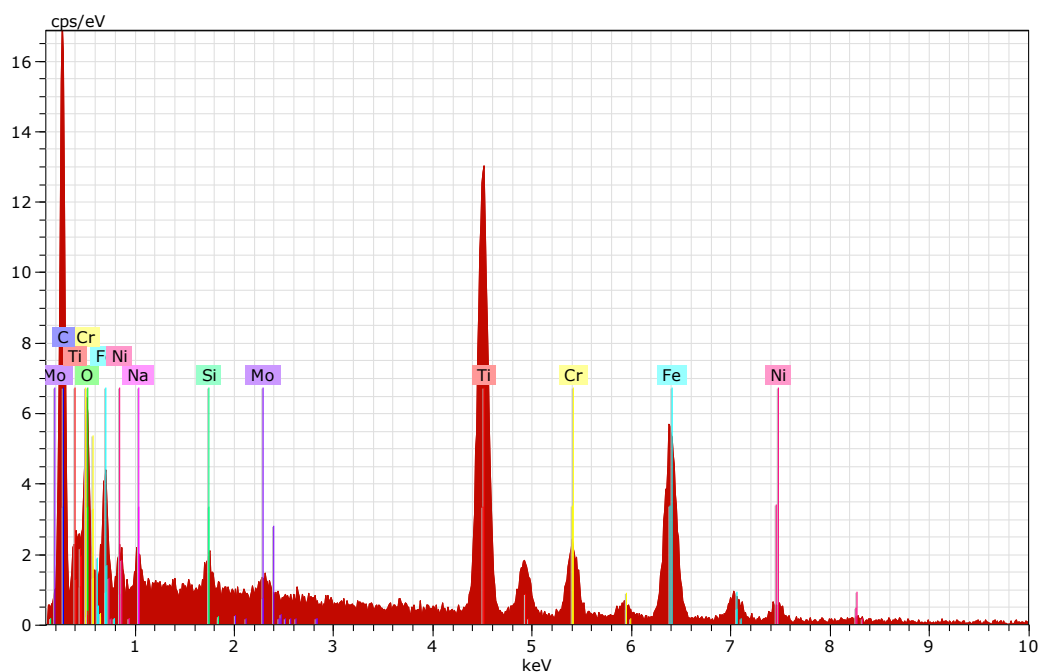


Figura VII. 16 - EDS ao corte transversal da amostra P(F3) - análise do revestimento.

Amostra P(HT1) – Amostra com filme TiC, simulação com solução aquosa de peróxido de hidrogênio e tripolifosfato de sódio, a 25°C.

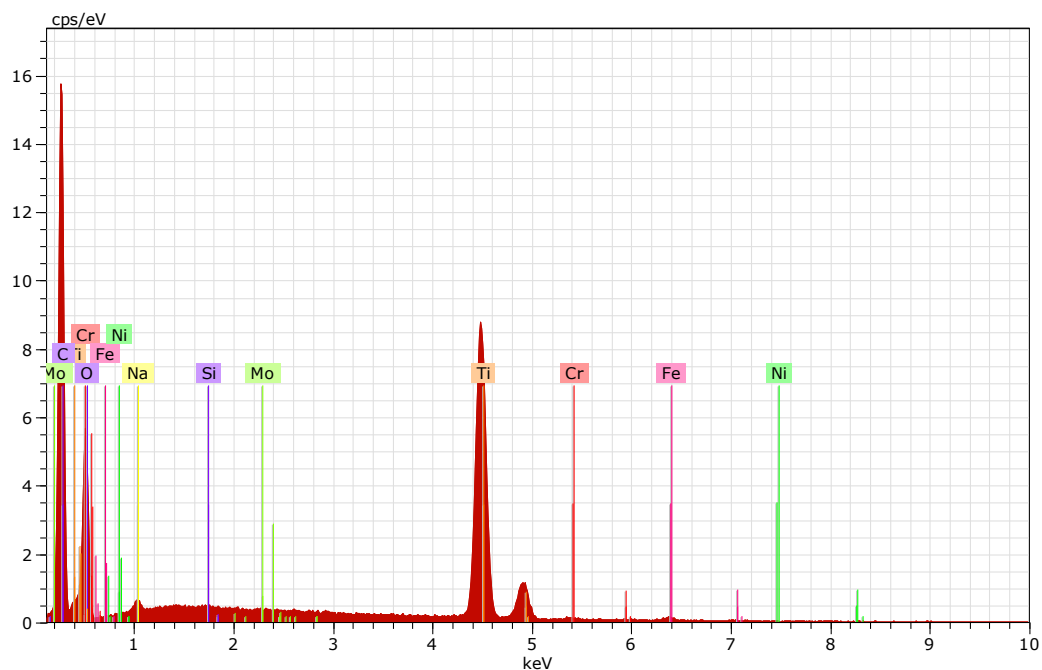


Figura VII. 17 - EDS - Superfície da amostra P(HT1).

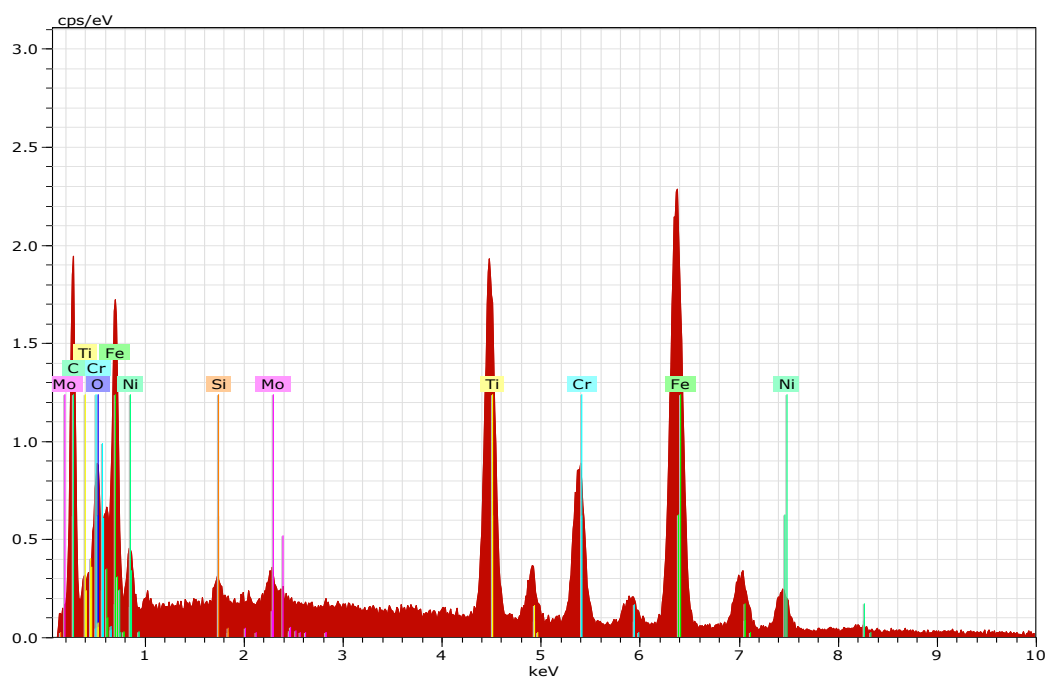


Figura VII. 18 - EDS ao corte transversal da amostra P(HT1) - análise do revestimento.

Amostra P(H3) – Amostra com filme TiC, simulação com solução aquosa de peróxido de hidrogénio, a 60°C.

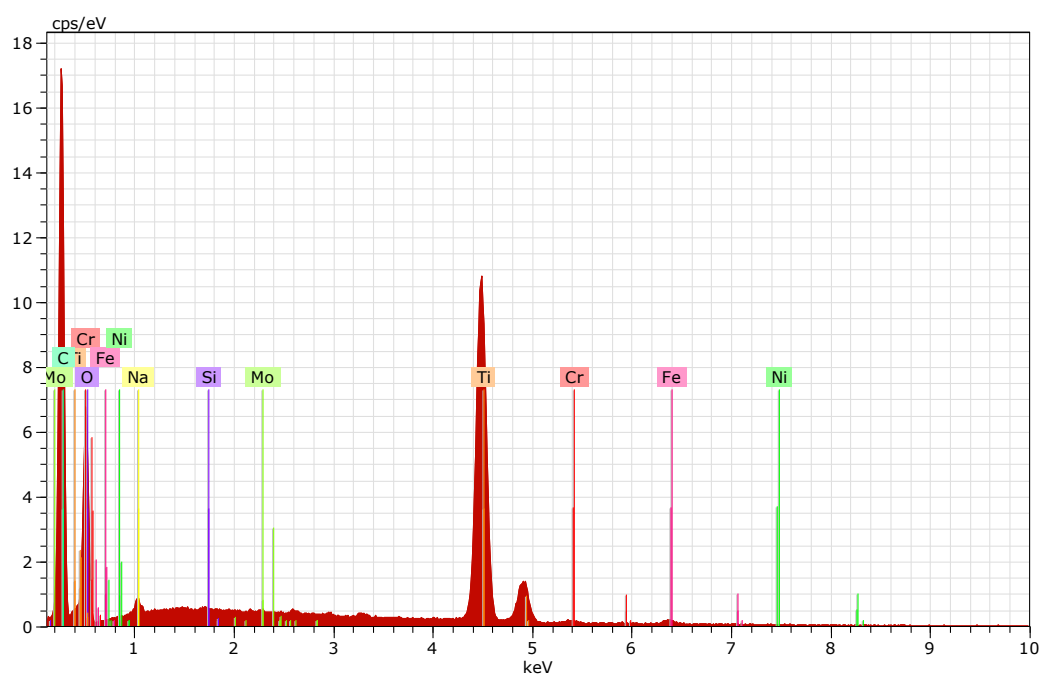


Figura VII. 19 - EDS - Superfície da amostra P(H3).

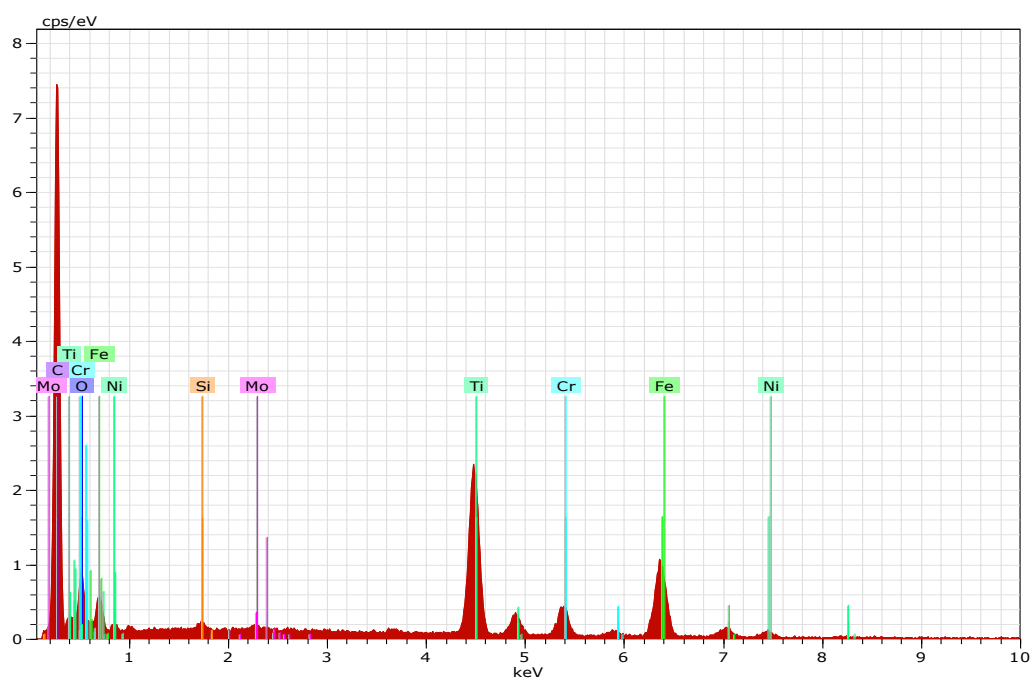


Figura VII. 20 - EDS ao corte transversal da amostra P(H3) - análise do revestimento.

Amostra P(HT3) – Amostra com filme TiC, simulação com solução aquosa de peróxido de hidrogênio e tripolifosfato de sódio, a 60°C.

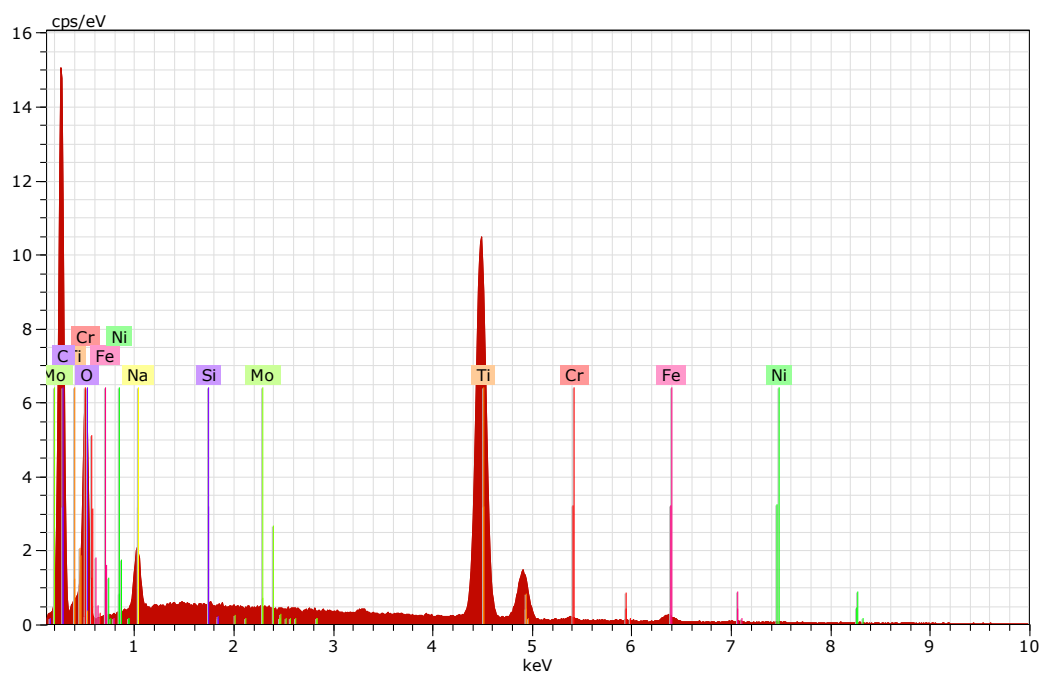


Figura VII. 21 - EDS - Superfície da amostra P(HT3).

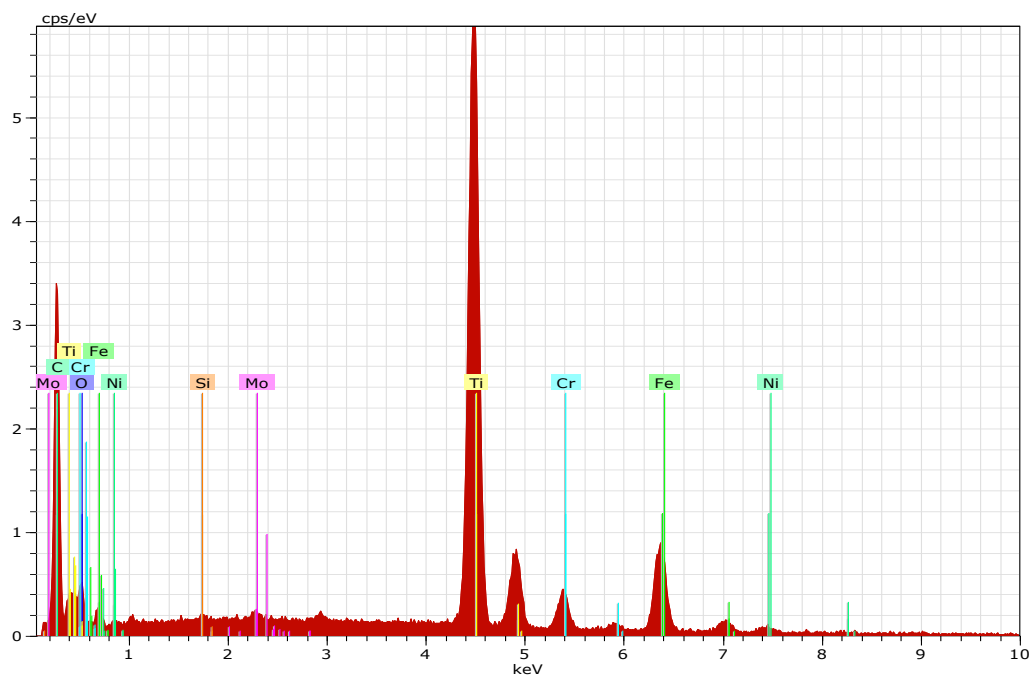


Figura VII. 22 - EDS ao corte transversal da amostra P(HT3) - análise do revestimento.

Amostra P(PT2) – Amostra com filme TiC, simulação com solução aquosa de tripolifosfato de sódio e percarbonato de sódio, a 60°C.

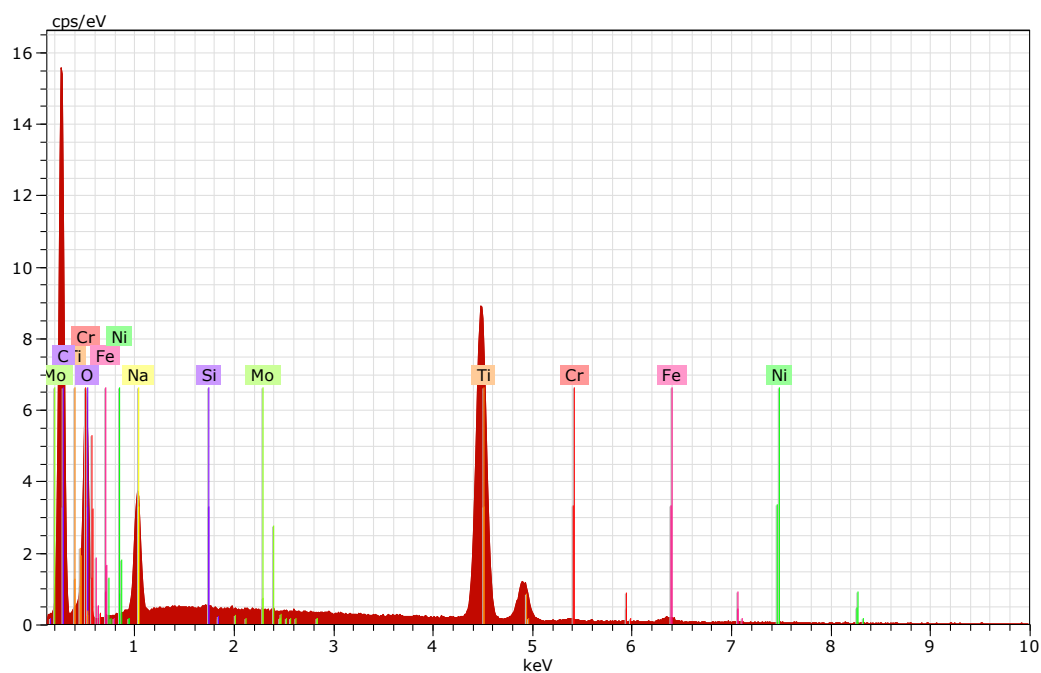


Figura VII. 23 - EDS - Superfície da amostra P(PT2).

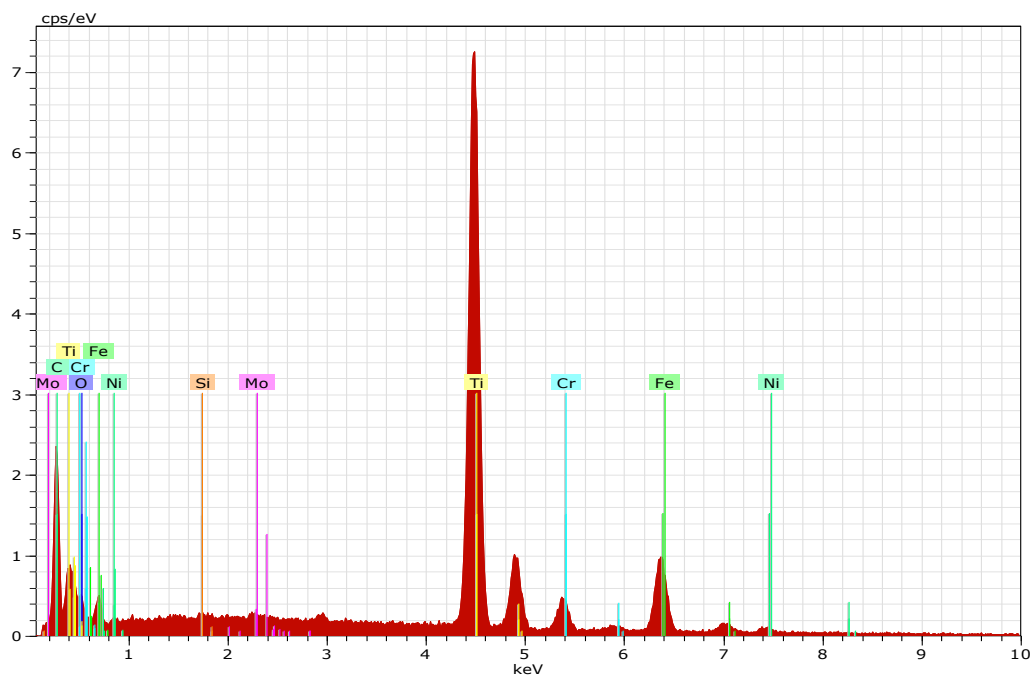


Figura VII. 24 - EDS ao corte transversal da amostra P(PT2) - análise do revestimento.

Tabela VI. 5 - Análise das amostras de TiCN em corte transversal: quantificação dos elementos constituintes (% at.) do revestimento e substrato da peça.

Elemento	% at. em cada amostra/ revestimento						% at. em cada amostra/ substrato					
	C4	C(F3)	C(HT1)	C(H3)	C(HT3)	C(PT1)	C4	C(F3)	C(HT1)	C(H3)	C(HT3)	C(PT1)
Silício (Si)	0,22	0,85	0,17	0,39	0,47	0,44	0,52	0,58	0,51	0,55	0,54	0,47
Titânio (Ti)	32,06	30,37	9,81	2,34	0,77	34,56	-	-	-	-	-	-
Crômio (Cr)	0,71	1,99	2,20	1,80	5,42	0,49	11,10	12,28	10,61	10,98	10,85	10,20
Ferro (Fe)	2,78	7,58	8,17	8,28	22,69	1,98	43,69	49,07	43,18	44,54	42,47	42,32
Níquel (Ni)	0,18	0,78	1,01	1,06	2,89	-	5,50	6,71	5,28	5,75	5,32	5,48
Azoto (N)	-	-	10,11	-	0,14	19,71	-	-	3,76	-	3,14	3,34
Molibdênio (Mo)	0,11	0,22	0,14	0,12	0,34	-	0,78	0,94	0,78	0,84	0,73	0,67
Oxigênio (O)	9,57	27,36	7,40	12,12	5,60	10,59	0,55	0,03	0,82	1,58	2,52	0,87
Carbono (C)	54,37	30,85	60,99	73,90	61,69	32,23	37,86	30,40	35,05	35,76	34,43	36,66

Tabela VI. 6 - Quantificação dos elementos (% at.) presentes quer no revestimento quer no substrato das peças com deposição de TiC.

Elemento	% at. em cada amostra/ revestimento						% at. em cada amostra/ substrato					
	P4	P(F3)	P(HT1)	P(H3)	P(HT3)	P(PT2)	P4	P(F3)	P(HT1)	P(H3)	P(HT3)	P(PT2)
Silício (Si)	1,10	0,79	0,55	0,23	0,17	0,23	0,56	0,79	0,80	0,48	0,54	0,71
Titânio (Ti)	17,05	11,65	9,79	6,91	25,73	34,83	-	-	-	-	-	-
Crômio (Cr)	4,25	2,32	5,52	1,50	2,17	2,56	10,39	12,75	12,93	8,79	8,60	14,01
Ferro (Fe)	17,29	9,19	23,87	5,92	7,41	9,17	41,58	52,68	50,71	36,87	35,70	55,86
Níquel (Ni)	2,41	1,03	3,32	0,65	0,71	0,86	5,60	7,01	6,50	4,82	4,63	7,03
Molibdênio (Mo)	0,20	0,16	0,39	0,08	0,09	0,11	0,70	0,89	0,88	0,62	0,49	0,93
Oxigênio (O)	10,99	18,40	8,60	10,00	9,64	8,49	1,00	1,35	1,43	0,14	0,95	0,00
Carbono (C)	46,70	56,08	47,95	74,70	54,09	43,76	40,17	24,45	26,75	48,27	49,10	21,46

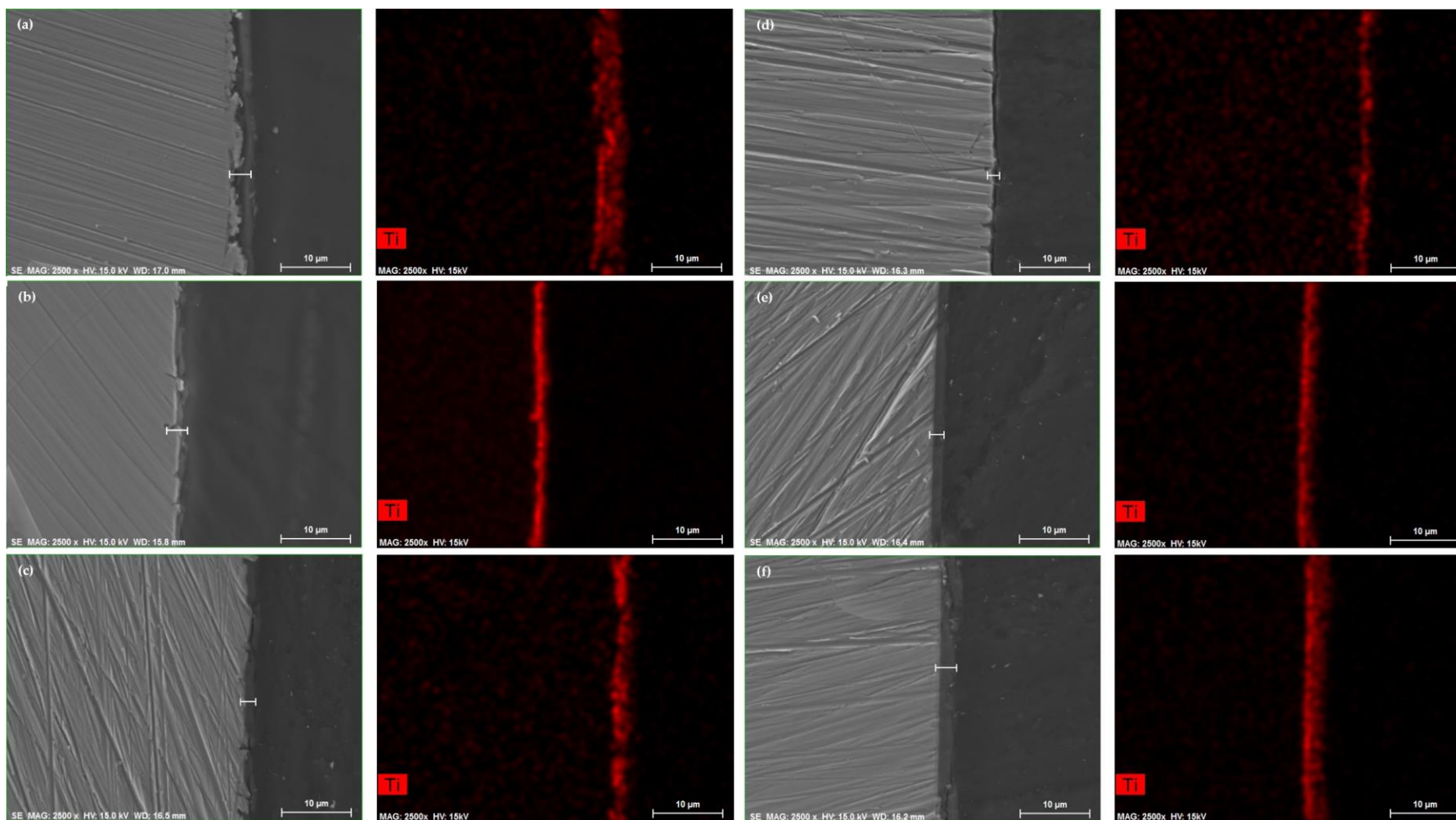


Figura VII. 25 - Estudo do corte transversal das amostras revestidas a TiC: estudo da espessura do filme de revestimento e distribuição de titânio no mesmo. P4 (a); P(F3) (b); P(HT1) (c); P(H3) (d); P(HT3) (e); P(PT2) (f).

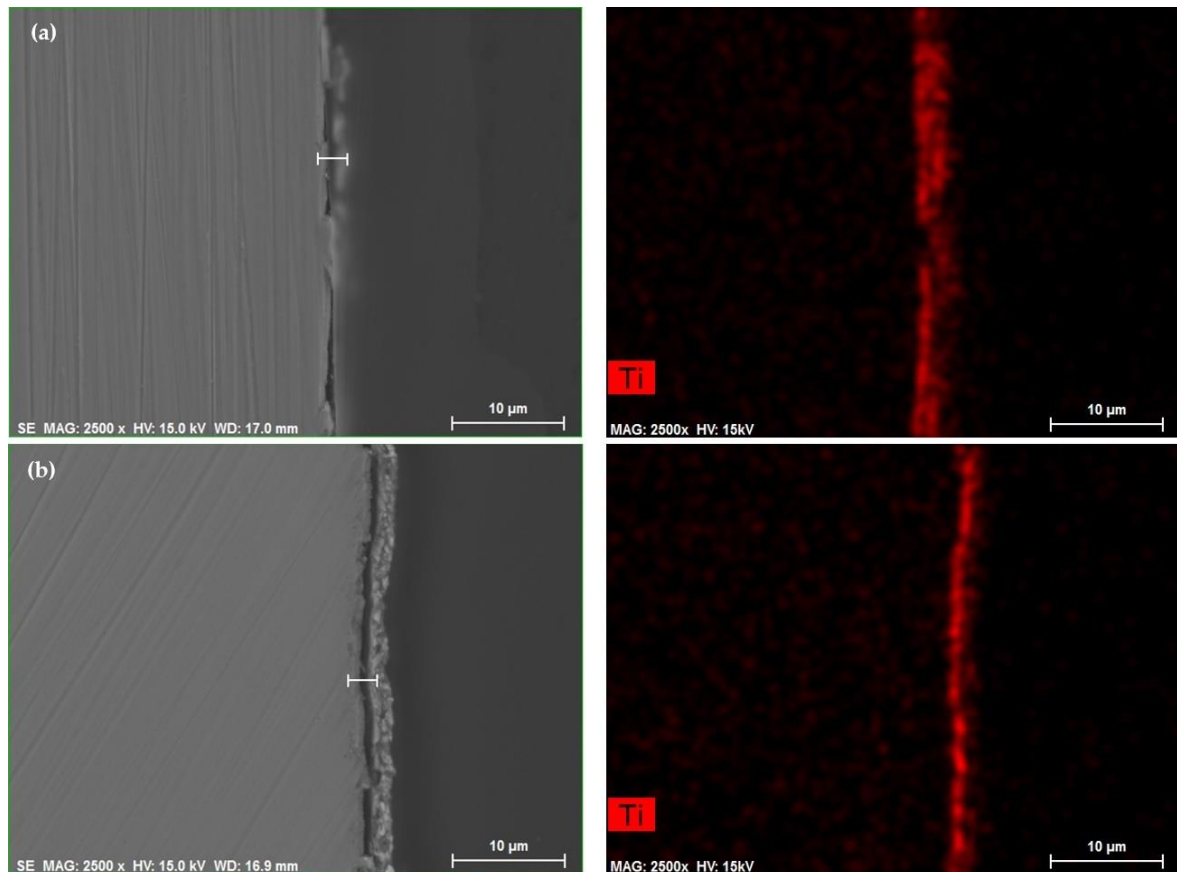


Figura VII. 26 - Análise ao corte transversal das peças com filme TiCN: estudo da espessura do filme de revestimento e distribuição de titânio no mesmo. C4 (a) e C(F3) (b).

Anexo VIII - Método espectrofotométrico de análise – resultados

As soluções de trabalho de titânio, após digestão com ácido nítrico e adição de peróxido de hidrogénio, exibiram diversas tonalidades, desde o laranja mais intenso ao amarelo mais pálido, dependendo da concentração de titânio presente.

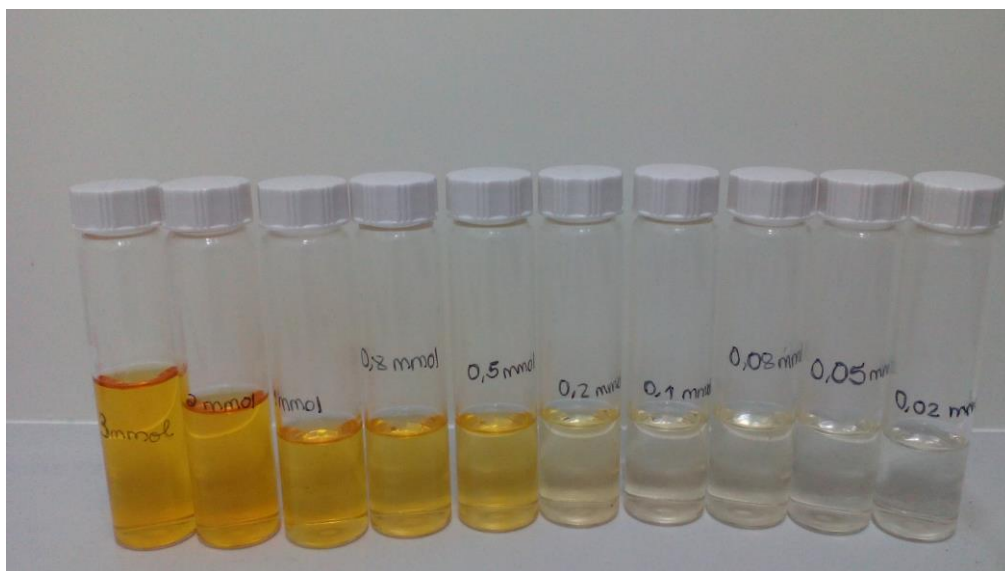


Figura VIII. 1 - Soluções de trabalho de titânio (IV) utilizadas no teste do método de análise espectrofotométrico.

Após realizado todo o procedimento de digestão com ácido nítrico e adição de peróxido de hidrogénio, estas soluções de trabalho de titânio foram submetidas ao espectrofotómetro. Após traçado o espectro de absorvância, identificação do comprimento de onda a que se verifica o pico de absorvância e o valor da mesma, procede-se ao traçado de um gráfico que correlaciona essa mesma absorvância com a concentração de titânio em solução. O objetivo deste traçado é determinar a equação de calibração que permite calcular a concentração de uma dada solução que seja desconhecida.

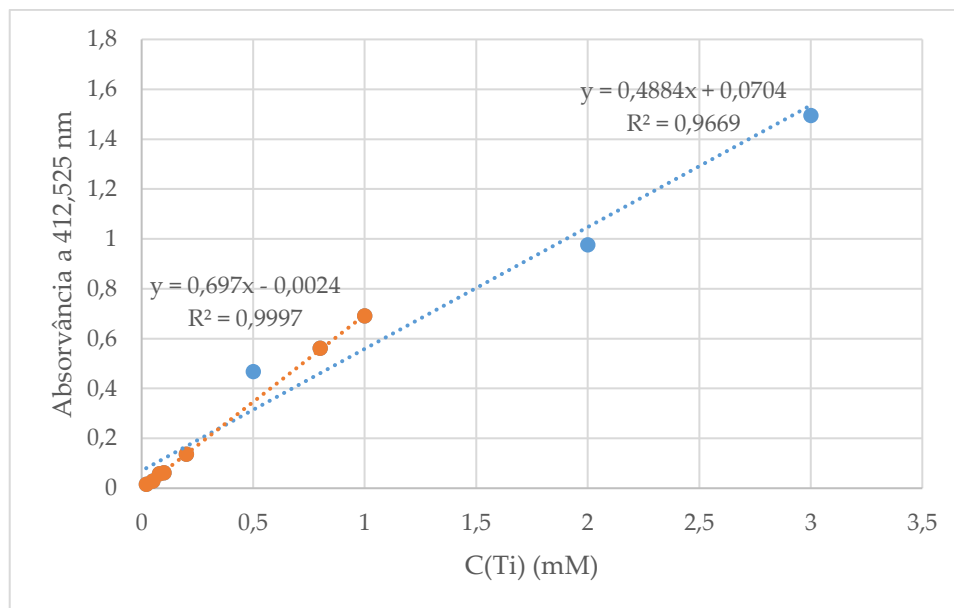


Figura VIII. 2 - Representação gráfica da absorvância da solução a um $\lambda=412,525$ nm, em função da concentração (mM) de titânio: excluindo os valores correspondentes às soluções de maior concentração (a laranja), e linearizando todos os pontos (a azul).

Para aplicação no trabalho desta Dissertação, foi optada pela utilização da regressão linear representada a laranja, portanto a que exclui os resultados provenientes da análise das soluções de maior concentração em *Ti(IV)*. Esta decisão baseou-se única e exclusivamente no facto de que os valores de absorvância para estas soluções ultrapassaram ou estarem muito próximos da unidade.

Partindo para a aplicação nas soluções resultantes dos ensaios práticos, foram analisadas as soluções em que foi dissolvido o detergente comercial, a solução aquosa contendo apenas peróxido de hidrogénio e a que possui a combinação entre o peróxido de hidrogénio e o tripolifosfato, quer a 25°C quer a 60°C, e por fim a solução de tripolifosfato de sódio e percarbonato de sódio a 60°C. São representados nas figuras seguintes, os espectros de absorvância resultantes para cada uma das situações. Pela análise dos mesmos, é possível verificar que, tal como mencionado anteriormente, apenas a solução da lavagem da amostra C(H1) apresentou o pico a 412,525 nm, ainda que com um valor de absorvância reduzido.

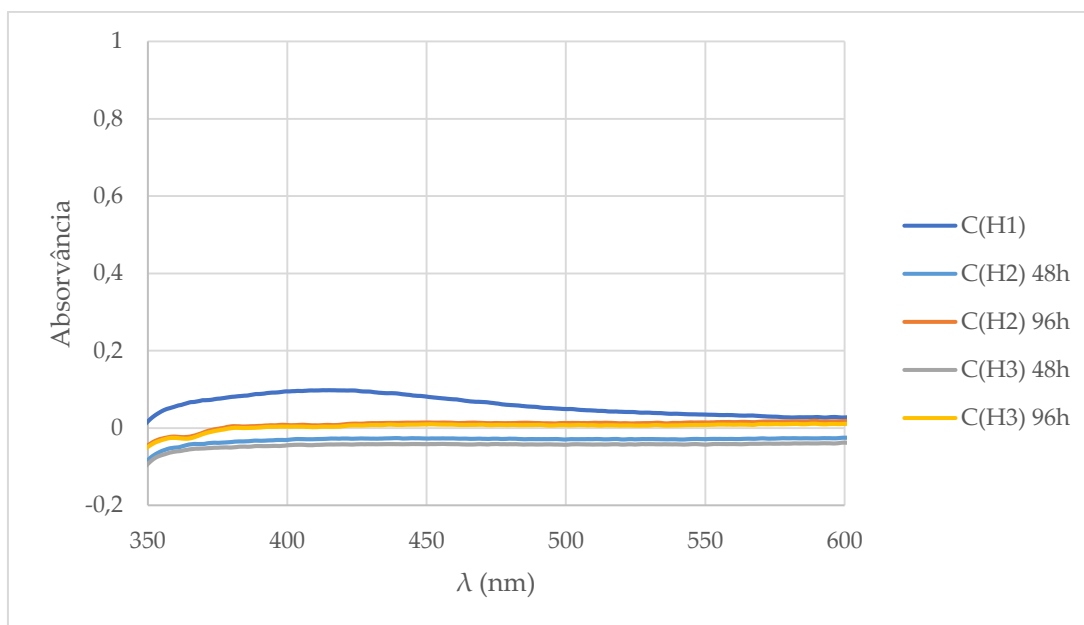


Figura VIII. 3 - Representação gráfica dos espectros de absorvância em função do comprimento de onda (nm), para as soluções aquosas de peróxido de hidrogénio, utilizadas nas simulações de lavagem das amostras de tom cobre.

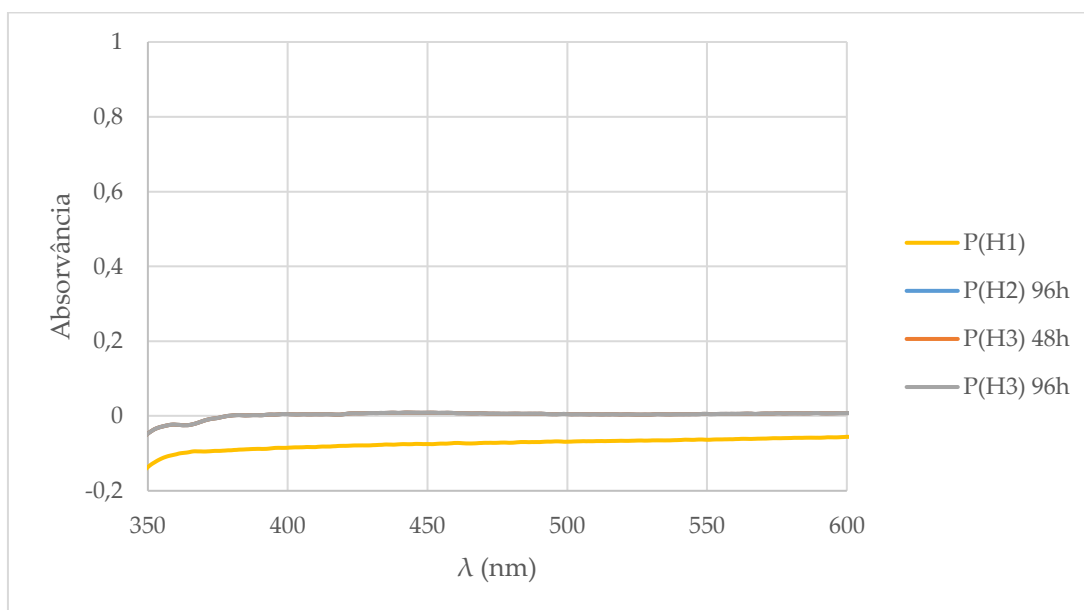


Figura VIII. 4 - Espectros de absorvância em função do comprimento de onda (nm) das soluções aquosas de peróxido de hidrogénio após ensaio de lavagem das amostras de TiC.[‡]

[‡] Relativamente a estes espectros de absorvância é necessário mencionar que estes são coincidentes para as soluções de lavagem das peças de P(H2) e P(H3), quer das soluções após 48h quer para as de 96h.

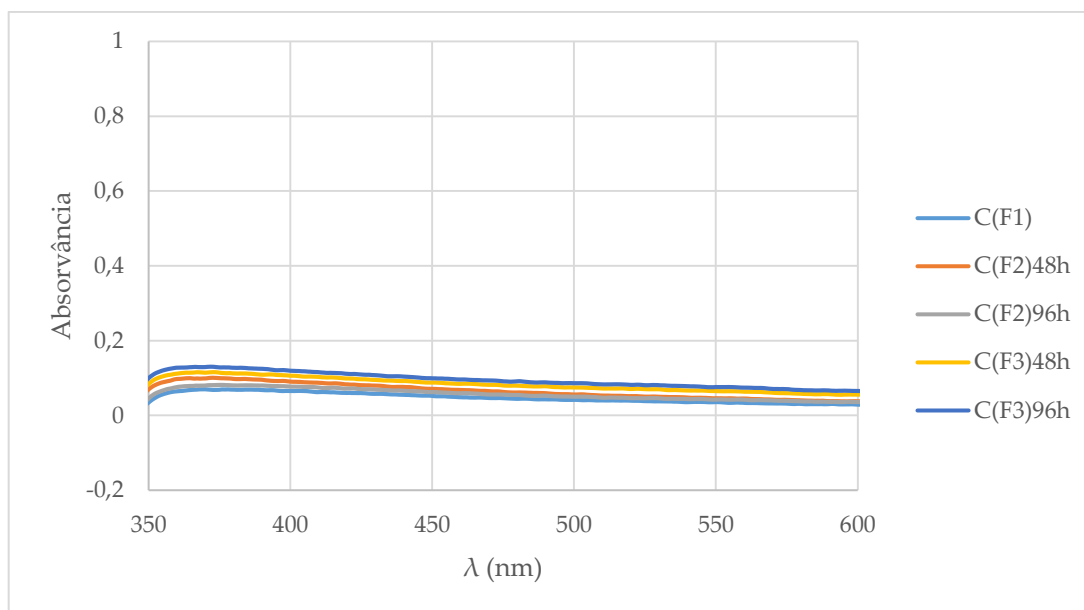


Figura VIII. 5 - Representação gráfica da absorvância em função do comprimento de onda (nm) das soluções analisadas com detergente comercial, resultantes da lavagem das amostras de TiCN.

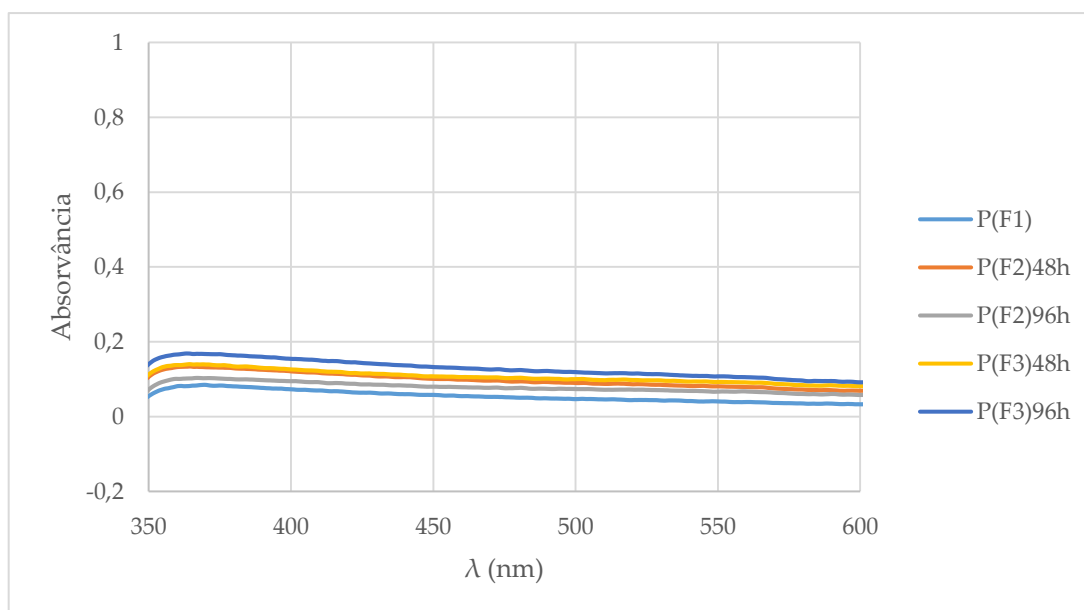


Figura VIII. 6 - Estudo da absorvância das soluções com detergente *Finish* dissolvido, em função do comprimento de onda (nm), após simulação de lavagem das amostras de revestimento TiC.

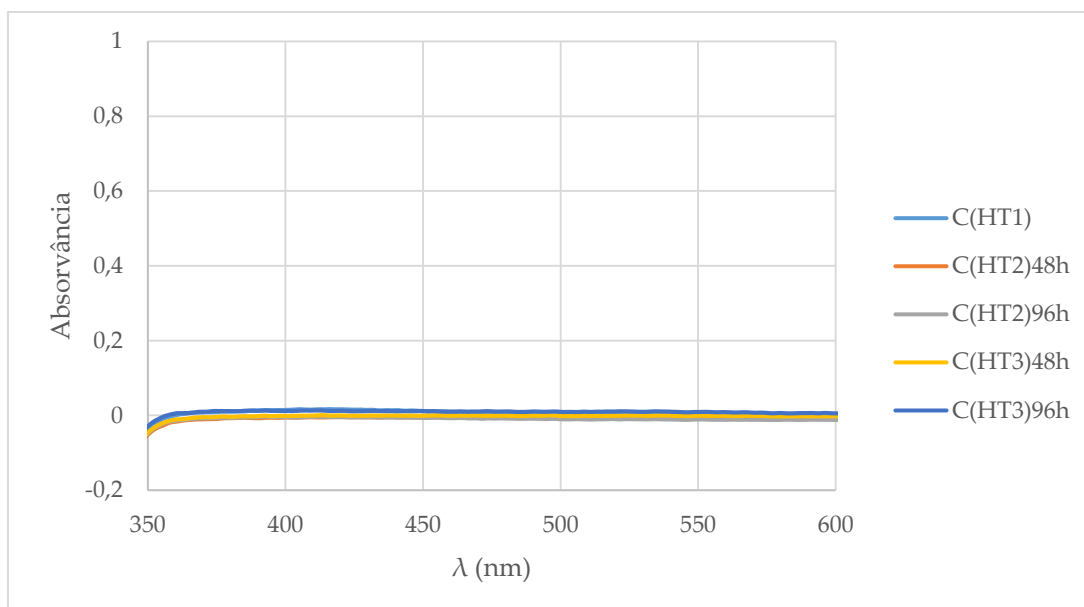


Figura VIII. 7 - Análise das soluções aquosas de peróxido de hidrogénio e tripolifosfato de sódio utilizando o método espectrofotométrico: absorvância em função do comprimento de onda (nm). (amostras de TiCN).

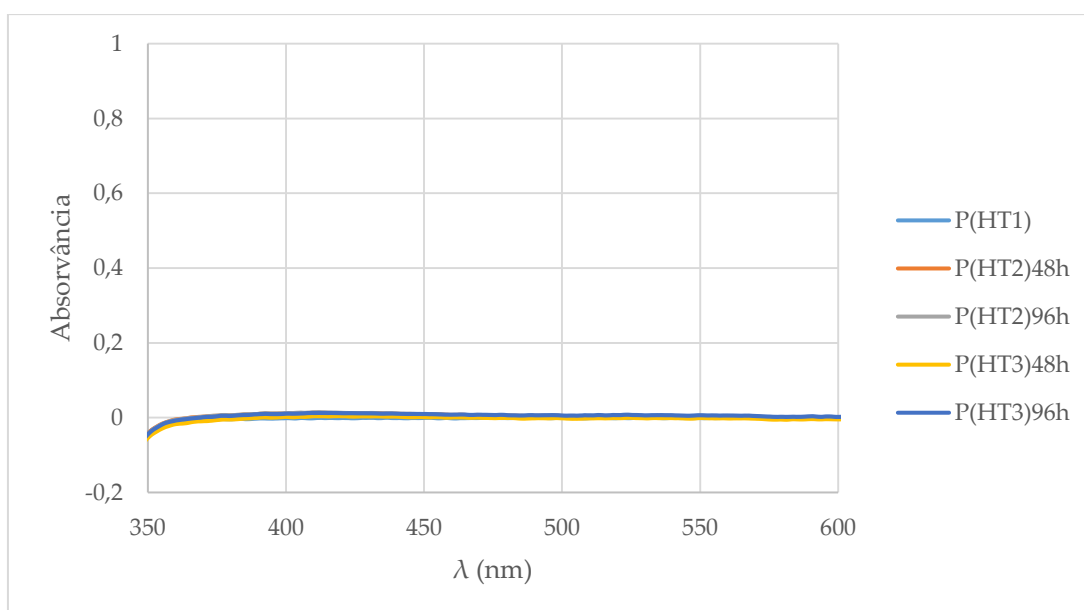


Figura VIII. 8 -Análise das soluções aquosas de peróxido de hidrogénio e tripolifosfato de sódio utilizando o método es-pectrofotométrico: absorvância em função do comprimento de onda (nm). (amostras de TiC).

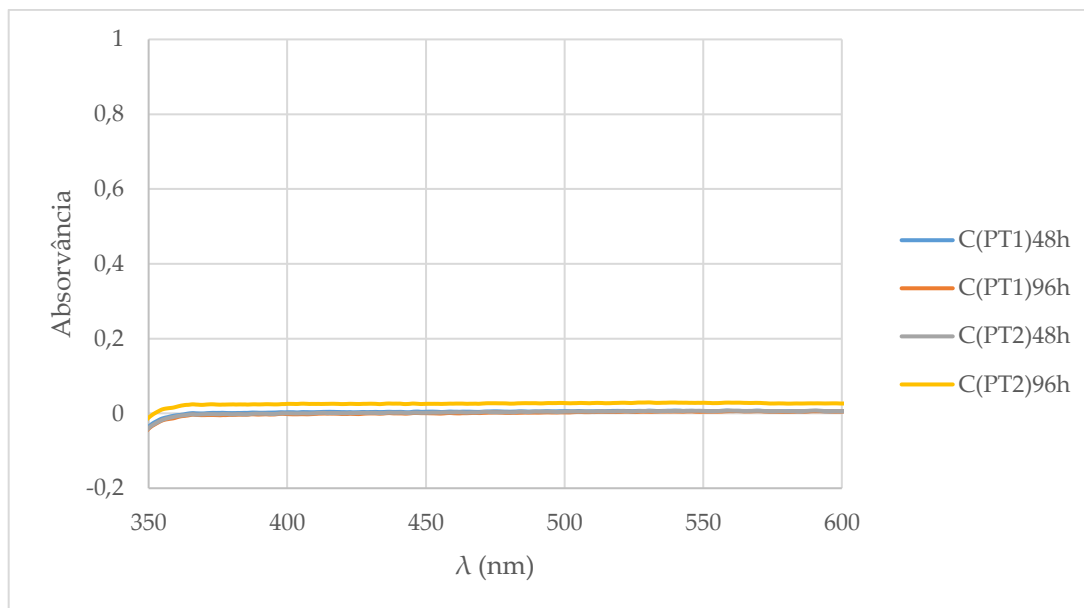


Figura VIII. 9 - Representação gráfica dos espectros de absorvância em função do comprimento de onda (nm), resultantes da análise das soluções aquosas de tripolifosfato de sódio e percarbonato de sódio, após simulação de lavagem das amostras de tom cobre.

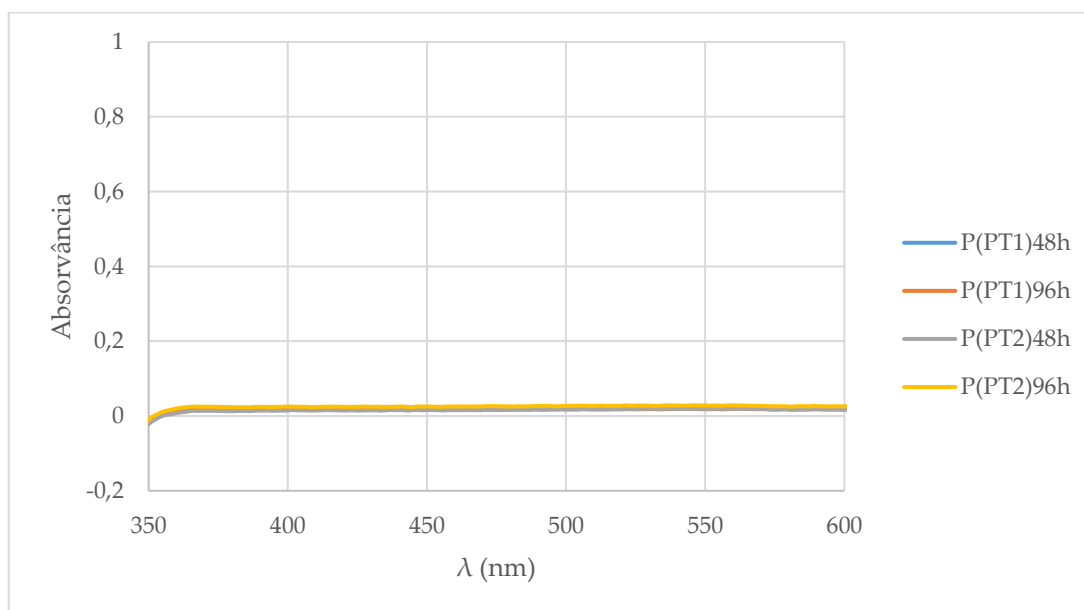


Figura VIII. 10 - Representação gráfica dos espectros de absorvância em função do comprimento de onda (nm), das soluções aquosas de tripolifosfato de sódio e percarbonato de sódio, após simulação de lavagem das amostras de tom preto.

Seguiu-se, então, a hipótese de testar a aplicabilidade deste método de análise a soluções de titânio, porém sendo este proveniente do dióxido de titânio. O procedimento foi seguido ao pormenor, e os espectros obtidos, para as quatro soluções de concentração conhecida e rigora em titânio, encontram-se representados na Figura VIII. 11. Pela análise desta figura, verifica-se que o resultado não possibilita a identificação da presença de titânio em solução.

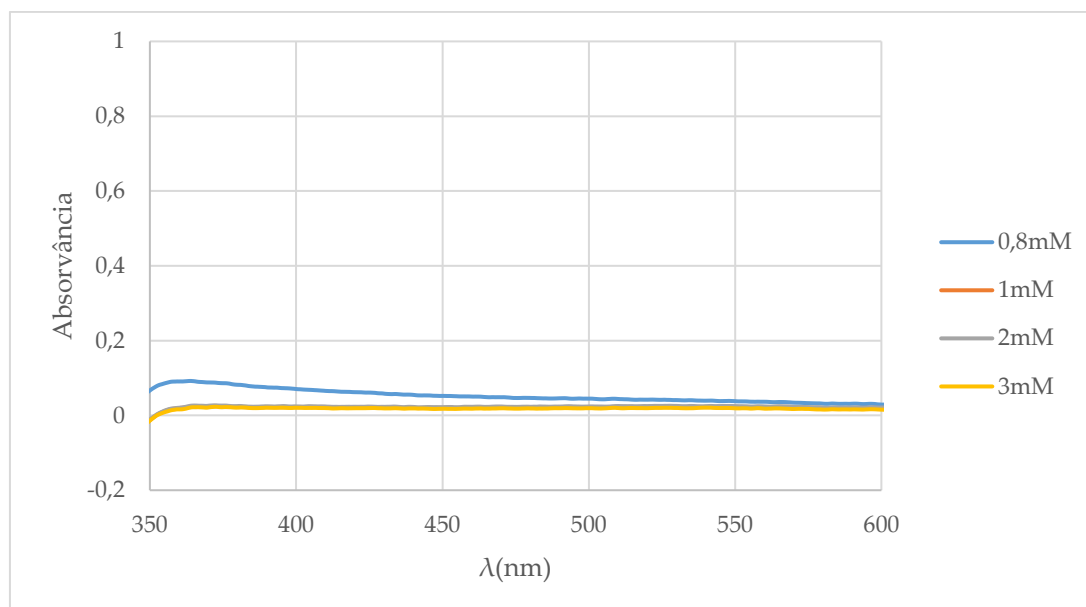


Figura VIII. 11 - Representação gráfica dos espectros de absorvância em função do comprimento de onda (nm), resultantes da análise das soluções de TiO_2 .



Figura VIII. 12 -Aspecto das soluções de dióxido de titânio após digestão com ácido nítrico e adição de peróxido de hidrogénio.